Série A, N° 2209
N° d'ordre :
3080

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL JEAN
Pharmacien-Chimiste de la Marine. Docteur en Pharmacie.

1re **THÈSE.** — SUR LES HÉTÉROPOLYACIDES TUNGSTIQUES ET MOLYBDIQUES. — APPLICATIONS ANALYTIQUES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
E. DARMOIS..... } *Examinateurs.*
GÉLOSO..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **JEAN**.

Prénom : **Marcel**.

Date de la soutenance : Juin 1948.

Numéro d'ordre : 3080. *Série A, n°* 2209.

JEAN (Marcel). — Sur les hétéropolyacides tungstiques et molybdiques. — Applications analytiques. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 95 p., 3 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2209. N° 3080.

JEAN (Marcel). — Sur les hétéropolyacides tungstiques et molybdiques. — Applications analytiques. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 95 p., 3 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Serie A, 2209. N° 3080.

JEAN (Marcel). — Sur les hétéropolyacides tungstiques et molybdiques. — Applications analytiques. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 95 p., 3 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2209. N° 3080.

JEAN (Marcel). — Sur les hétéropolyacides tungstiques et molybdiques. — Applications analytiques. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 95 p., 3 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2209. N° 3080.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0105

Série A, N° 2209
N° d'ordre :
3080

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL JEAN
Pharmacien-Chimiste de la Marine. Docteur en Pharmacie.

1re **THÈSE**. — SUR LES HÉTÉROPOLYACIDES TUNGSTIQUES ET MOLYBDIQUES. — APPLICATIONS ANALYTIQUES.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
E. DARMOIS..... } *Examinateurs.*
GÉLOSO ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL	† Chimie générale.
M. FRÉCHET	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
FOCH	† Mécanique physique expérimentale.
PAUTHENIER	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	† Théories physiques.
JOB	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	† Mécanique appliquée.
COMBES	† Physiologie végétale.
GARNIER	† Géométrie supérieure.
PÉRES	† Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	† Chimie minérale.
LAUGIER	† Physiologie générale.
FOUSSAINT	† Technique aéronautique
M. CURIE	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes températures.
CHAZY	† Mécanique analytique.
H. GAULT	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	† Théories chimiques.
VALIRON	† Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales.
Jacques BOURCART	Géographie physique et géologie dynamique.
AUBEL	† Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	† Botanique.
CABANNES	† Recherches physiques.
GRASSE	† Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	Chimie organique.
BOULIGAND	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON	† Chimie.
WYART	Minéralogie.
TEISSIER	† Zoologie.
MANGENOT	† Biologie végétale.
P. AUGER	† Physique quantique et relativité.
MONNIER	Physiologie générale.
PIVETEAU	Géologie.
ROCARD	† Physique.
H. CARTAN	Calcul différentiel.
SCHAEFFER	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).
FAVART	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN	Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH	Evolution des êtres organisés.
KASTLER	Physique.
CHATELET	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
BAUER	† Chimie-Physique.
RIVIÈRE	Géologie. (P. C. B.)
GAUTHERET	Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS	Physique.
MAX-MORAND	Physique.
ARNULF	Optique appliquée.
A. THOMAS	Zoologie.
SOLEILLET	Physique.
FORTIER	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	† Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie biologique.
LAPORTE	Physique générale et Radio-activité.
QUESNEY	Météorologie et Physique de l'atmosphère.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA FEMME, A TOUS LES MIENS

A mon Président de Thèse
Monsieur le Professeur PASCAL
Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant

A mes Maîtres de l'Université

A mes Chefs et a mes Camarades de la Marine

SUR LES HÉTÉROPOLYACIDES TUNGSTIQUES ET MOLYBDIQUES

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Par M. JEAN

INTRODUCTION

Le présent travail relève de l'analyse chimique des produits sidérurgiques, ou s'y rattache directement.

Chronologiquement, son point de départ est en effet lié à la détermination du cuivre dans les aciers (1).

Il est bien connu que le cuivre s'introduit par les minerais, les ferrailles, dans les aciers, qui tendent à s'enrichir progressivement en cuivre au cours des fusions successives, sans que l'élaboration de l'acier procure aucune élimination de celui-ci ; la teneur des bains tendrait à croître au fur et à mesure des opérations d'aciéries, si l'apport de métal neuf ne limitait cet enrichissement.

Ceci nécessite donc la surveillance de la teneur en cuivre, dont l'effet est défavorable, on le sait, pour les qualités des aciers. Ainsi, le contrôle des fabrications impose-t-il la surveillance de la teneur en cuivre dans la très grande majorité des aciers de construction.

Les teneurs à rechercher étant faibles, et ce dosage portant sur de nombreux échantillons d'aciers, les méthodes de dosage doivent être précises, mais aussi rapides et commodes. C'est pourquoi je me suis orienté vers des méthodes colorimétriques directes très rapides, mais également précises (2) ; les méthodes spectrographiques sont également en cours d'étude.

---

(1) Cette étude avait trait aux travaux concernant la normalisation de l'analyse chimique des produits sidérurgiques, en cours à l'Association Française de Normalisation.

(2) Méthodes publiées dans le *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, **12**, 437. Ce travail avait été commencé alors que j'avais la charge du Laboratoire de l'Etablissement de la Marine de Guérigny (1939-1940), en vue du contrôle des fabrications. Il est à constater *a posteriori* que des mémoires anglais et américains, publiés pendant les hostilités, présentent des modes opératoires (au diéthyldithiocarbamate) assez voisins de celui auquel je suis arrivé de mon côté. Vu les circonstances

En vue de ce travail, il était nécessaire de disposer d'échantillons types de nuances diverses, de teneurs en cuivre exactement connues, qui puissent servir de base pour la mise au point des méthodes colorimétriques ou spectrographiques projetées. Pour l'institution d'une méthode précise, j'avais pensé aboutir très rapidement à une méthode volumétrique en faisant appel à la réaction de précipitation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine de Spacu et Suciu (153), ramenant ainsi le dosage du cuivre à celui de l'iode combiné (1). Un tel principe présente en effet l'avantage d'une très haute sensibilité, comme on le verra au chapitre V du présent travail. Or le liquide où doit être dosé l'iodure contient l'excès d'éthylènediamine avec l'excès de l'ion métallique (mercure ou cuivre), selon que l'on a précipité le cuivre ou le mercure sous la forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine ; et il se trouve que le dosage de l'iodure est perturbé en particulier par la présence de l'éthylènediamine. Afin d'éliminer cette base, j'avais essayé de la précipiter par les acides silico ou phosphotungstiques. Or, contrairement à toute attente, l'hétéropolyacide précipite à la fois l'éthylènediamine et le métal présents. Le phénomène est directement observable lorsqu'il s'agit du sel cuivrique : le précipité est bleu et le liquide se décolore.

Cette précipitation en commun de la base organique et de l'ion métallique était un phénomène nouveau, non décrit jusqu'à présent. On trouvera dans ce qui suit la relation des circonstances qui m'ont conduit à isoler pour la première fois l'une des substances en cause : le silicotungstate de cuivre et d'éthylènediamine.

Des sels mixtes de composition analogue sont décrits par Spacu et Nicolaescu : il s'agit de sels complexes insolubles des hétéropolyacides et des ammines du cobalt, ou du chrome, et de l'éthylènediamine. Du point de vue de leur constitution, les auteurs leur attribuent des formules telles que l'acide silicotungstique y apparaît comme octoacide, et les acides phosphotungstique et phosphomolybdique comme heptaacides. Or, il a été montré (2) que ces acidités anormalement élevées sont liées en réalité à la dégradation des hétéropolyacides ; ceux-ci

---

je n'avais évidemment pas pu avoir connaissance de ces travaux : pour la publication anglaise, F. W. Haywood, M. R. Wood, *Analyst*, 1943, 68, 206-208 ; pour la publication américaine, A. Thomas, *Proceeding of the 47th annual meeting ASTM*, 1944, 44, 769). Cette convergence, qui n'est sans doute pas toute fortuite, montre en tout cas l'intérêt de la méthode. A noter d'ailleurs que ces travaux étrangers n'ont pas poussé aussi loin que nous les investigations dans les cas des aciers au nickel.

(1) J'avais en effet antérieurement institué une méthode de micro-dosage des iodures basée sur leur oxydation à l'état d'iodate au moyen du brome (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1931, 69, 41 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 605 ; Thèse Doc. Pharm. Bordeaux, 1931).

(2) En particulier par Souchay (2) à (9).

donnent, dans le milieu voisin de la neutralité qu'emploient les auteurs, des substances insolubles où la molécule de l'hétéropolyacide est hydrolysée, et qui présentent un degré de basicité élevé.

Or, le silico-tungstate de cuivre et d'éthylènediamine que j'ai obtenu présente au contraire la tétra-acidité normale de cet acide.

La réaction observée a ainsi été le point de départ d'une étude des hétéropolyacides, quant à leur constitution et à leur basicité, dans les combinaisons obtenues par la précipitation des cations métalliques amminés. Ce type de réaction est général à plusieurs ions métalliques, à différentes bases organiques. La constitution de ces nouvelles substances, les circonstances de leur formation, seront étudiées (1).

En vue de la séparation analytique des bases organiques et des ions métalliques, j'ai déterminé les conditions dans lesquelles la précipitation par les hétéropolyacides des ammines métalliques tend à être complète. Ceci m'a amené à généraliser les résultats obtenus pour l'éthylènediamine à d'autres bases : j'ai observé que la précipitation des bases amminées par les acides silico ou phosphotungstiques, qui cependant sert classiquement de méthode de dosage de ces substances, n'est que rarement complète, et j'ai été conduit à préciser les conditions optima de précipitation (2).

Les sels complexes des hétéropolyacides tungstiques et des cations bismuth-thiourée, qui se présentent sous la forme de beaux précipités de couleur jaune brun, spécifiques du bismuth, m'ont permis, après leur étude approfondie, d'instituer une méthode de séparation et de dosage du bismuth. J'ai montré l'intérêt de ce travail en l'appliquant au dosage du bismuth dans les métaux antifriction (3).

Une réaction analytique nouvelle du bismuth a été mise en évidence ; elle s'applique à la recherche du bismuth ; je l'ai en outre appliquée au dosage colorimétrique de cet élément (4).

De la même façon, la précipitation de l'étain sous forme de complexes de l'hexaméthylènetétramine sera mise à profit pour la séparation et le dosage de ce métal. Une application en est donnée au difficile problème du dosage de l'étain en petites quantités dans les aciers (5).

En vue de la détermination de petites quantités de cuivre, j'ai étudié la réaction de précipitation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine ; j'ai ainsi fait connaître les conditions opératoires nécessaires pour le dosage projeté. Ainsi, en résumé, l'ion métallique étant précipité sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylène-

(1) Chapitre premier. Un résumé en a été donné dans une note *(Comptes Rendus,* 1946, 223, 155).
(2) Chapitre II.
(3) Chapitre III.
(4) *Comptes Rendus,* 1948, 226, 85
(5) Chapitre IV. *Bull. Soc. Chim. France,* 1947, 14, 946.

diamine, on précipite par l'acide silicotungstique la base organique et l'ion métallique restant en solution ; s'étant débarrassé des éléments gênants, on opère le dosage oxydimétrique. On trouvera l'application de cette méthode au dosage du cuivre dans les aciers, et la comparaison, par rapport aux résultats qu'elle donne, considérés comme chiffres étalons, des résultats fournis par les méthodes rapides colorimétriques et spectrographiques. Accessoirement, une microméthode de dosage du mercure a été étudiée : elle résulte en effet immédiatement des faits acquis dans les investigations précédentes [1].

---

[1] Chapitre V. *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, 12, 666-672-676.

CHAPITRE PREMIER

COMPLEXES DES HÉTÉROPOLYACIDES ET DES CATIONS AMMINÉS

Exposé théorique

Réalisant la réaction, en milieu non tamponné, entre hétéropolyacides tungstiques ou molybdiques, et cobalti ou chromiammines de l'ammoniaque ou de l'éthylènediamine, Spacu et Nicolaescu (1) observent qu'il se forme, non des substances bien définies, mais des mélanges, en proportions différentes selon le mode opératoire, de combinaisons amminées, où le nombre d'hydrogènes *substitués* de l'hétéropolyacide est variable. Ce fait semble attribuable à la libération de l'acide minéral formé dans la double décomposition :

$$P(Mo_2O_7)_6H_7 + 3(MeA_4Y_2)X \rightleftarrows 3XH + P(MoO_7)_6H_4(MeA_4Y_2)_3$$

(où Me = Co ou Cr ; A = NH_3 ou en ; X, Y = halogènes, NO_2^-, SCN^-, etc.).

C'est afin de porter remède à cette acidification que les auteurs précités font leur réaction en milieu tamponné par l'acétate de sodium. Si certaines de ces substances se présentent comme des sels tri ou tétrabasiques, tels que :

$$[P(W_2O_7)_6H_4]\ [Coen_2(SCN)_2]_3,\ 16H_2O$$

et

$$[SiW_2O_7)_6H_4]\ [Coen_2(SCN)_2]_4,\ 12H_2O$$

de très nombreux autres exemples font apparaître des degrés d'acidité supérieurs, tels que :

$$[P(W_2O_7)_6H](Coen_3)_2,16H_2O\ ;\ [P(W_2O_7)_6](Cren_3)_2,\ 19H_2O\ ;$$
$$[Si(W_2O_7)_6H_2](Coen_3)_2,\ 11H_2O\ ;\ [Si(W_2O_7)_6H_2](Cren_3)_2,\ 11H_2O,\ \text{etc...}$$

D'où la conclusion des auteurs que ces hétéropolyacides présentent bien en fait l'acidité maximum possible, c'est-à-dire 8 pour l'acide silicotungstique et 7 pour les acides phosphotungstique et phosphomolybdique.

D'autres complexes métalliques amminés sont également connus : tels les sels argenti-pyridinés mis à profit par Souchay en vue de l'étude de la constitution des hétéropolyacides tungstiques (2-8).

L'hétéropolyacide à étudier, mis en réaction avec l'ion argentipyridiné, précipite un sel complexe dans lequel la constitution moléculaire de l'acide se trouve fixée, en quelque sorte figée, dans le précipité ; ce dernier, traité par la méthode de décomposition thermique de Guichard, sert à établir la série à laquelle appartient l'acide en cause, c'est-à-dire le rapport WO_3/P_2O_5. Ainsi, par exemple, l'acide phospho-11-tungstique forme le phospho-11-tungtate argenti-nonapyridiné : $1/2P_2O_5$, $11WO_3$, $3\,1/2Ag_2$, 0,9py. Cette méthode établit que, en réalité, les acides silico-12-tungstique et phospho-12-tungstique se comportent toujours respectivement comme tétra et comme tri-acides.

Le présent travail établit que plusieurs cations métalliques sont susceptibles de former avec des bases aminées (éthylènediamine, pyridine, etc...) et les hétéropolyacides, des sels insolubles, et cette réaction n'est pas l'apanage unique du cobalt, du chrome et de l'argent.

La constitution de l'ensemble de ces combinaisons dépend de celle même des hétéropolyacides, celles-ci étant fonction du milieu de la réaction. Ces acides subissent des remaniements dans les conditions de la formation des composés métal-amminés, qui commandent à la constitution de ces précipités.

Les lois de la scission des hétéropolyacides sont résumées brièvement ci-après ; elles éclairent la nature des précipités complexes que concerne cette étude.

Les hétéropolyacides de la série 12 normale présentent le rapport WO_3/P_2O_5, caractéristique de la série, le plus élevé. Les formules classiques de Miolati (10) basées sur la systématique de Werner, font apparaître un nombre élevé d'hydrogènes remplaçables (8 pour l'acide silicotungstique, 7 pour les acides phosphotungstique ou molybdique).

$$Si(W_2O_7)_6H_8,\ P(W_2O_7)_6H_7.$$

Si quelques combinaisons semblent effectivement apporter des arguments en faveur de telles acidités [1], celles-ci ne sont cependant qu'exceptionnelles et résultent en réalité d'interprétations erronées ; l'acide silico-12-tungstique est bien tétra-acide, les deux phospho-

---

[1] Tels sont les silico-12-tungstates octopotassique, octoammonique (Marignac) (11), North-Beal (12) ; le sel octorubidique (Goddefroy (13), Freundler-Menager (14)), le sel octomercureux (Marignac (11), Wyrouboff (15)), le sel octoguanidique (Haeberle (16)) ; le phosphotungstate et le phosphomolybdate heptaguanidiques (17) (18), les sels de ce type à 7 ou 8 molécules de guanidine étant d'ailleurs mentionnés pour plusieurs autres polyacides (arsenio-tungstates (18) (19)) ; le phospho-tungstate penta-pyridiné et les sels de chromi et colbati ammines (Spacu-Nicolaescu (1)). La nature de ces combinaisons est discutée, quant à la série à laquelle elles appartiennent, par Souchay (2).

acides de la série 12 étant triacides. Ces conceptions sont concrétisées dans les formules classiques de Copaux (1) :

$$[Si(W_2O_7)_6H_4]^{IV}-\,;\ [P(W_2O_7)_6H_4]---\,;\ [P(Mo_2O_7)_6H_4]---$$

ou

$$[SiO_2, 12WO_3H_4]H_4, \text{ etc...}$$

attribuant ainsi un rôle particulier aux 4H non acides.

L'étude et les examens de structure aux rayons X (2) aussi bien que les considérations spéciales de Pauling (22) font attribuer également à ces acides les mêmes degrés d'acidité, selon les formules :

$$[SiO_4,\ W_{12}O_{18}(OH)_{36}]H_4\,;\ [PO_4,\ W_{12}O_{18}(OH)_{36}]H_3$$

ou

$$[SiW_{12}O_{40})]H_4\,;\ [P(W_{12}O_{40})]H_3$$

$$[P(W_3O_{10})_4]H_3\,;\ [Si(W_3O_{10})_4]H_4$$

Autrement dit, selon Pauling : « The heteropolyacid has the same number of replaceable hydrogens as the acid from which it was derived ».

Ce problème de l'acidité se pose d'ailleurs de la même façon pour les acides phospho-lutéo-tungstiques (série 9), qui se présentent comme triacides, malgré les quelques exemples tendant à montrer une penta-acidité possible (3).

Or, les différentes combinaisons des hétéropolyacides sont obtenues dans des conditions de concentration en ions H différentes les unes des autres, et l'on sait que, dans la neutralisation, l'édifice moléculaire de l'acide se modifie.

Les courbes de neutralisation (4) montrent en effet que tous ces polyacides s'hydrolysent au cours de la neutralisation, et que, pour un *p*H suffisamment élevé, ils sont dédoublés en leurs constituants. Ainsi, l'hydrolyse ménagée à *p*H croissant conduit à des combinaisons où les rapports caractéristiques de la série vont en diminuant : la courbe de neutralisation de l'acide phospho-12-tungstique par exemple montre son point d'inflexion à *p*H 4,5, correspondant au phospho-11-tungstate ; or, les sels des séries hydrolysées présentent une acidité différente de l'une à l'autre. Les hautes acidités observées dans les combinaisons évoquées ci-dessus seraient ainsi rattachables, non à l'acidité propre de l'acide de la série 12, mais bien aux composés résultant de son hydrolyse : ainsi l'acide phospho-12-tungstique donne en premier lieu, dès *p*H 4,5 environ, le sel de la série 11, heptabasique : $P_2O_5, 22WO_3, 7K_2O$.

---

(1) Hypothèse déjà émise par Sprenger (20) et confirmée par les mesures calorimétriques de Copaux (21).

(2) Keggin, Bradley-Illingworth ; Signer-Gross, Krauss ; cf. Souchay (2) à (8) et également les formules de Jander-Exner et Jander-Jahn (23) (24).

(3) P_2O_5, $18WO_3$, $5(CN_3H_6)_2$, $O,18H_2O$; P_2O_5, $18WO_3$, $5Ag_2O,34H_2O$ (Rosenheim-Jaenicke (17).

(4) Courbes de Malaprade (25) (cf. *Traité de Pascal*), de Souchay (8),

Les lois de la scission par hydrolyse alcaline des hétéropolyacides de la série 12 sont résumées ci-après.

Selon les données déjà anciennes (1) parmi les nombreux acides phosphotungstiques, les plus stables correspondraient aux séries 12 et 9 (lutéo), les séries intermédiaires : 11, 10, 8 et 6 ; étant moins stables; les combinaisons des deux dernières n'ont, par la suite, pas pu être reproduites ; elles se présentent en réalité comme des mélanges en proportions variables d'acides phospho-12-tungstique, d'acides tungstiques blanc ou jaune (para et métatungstiques) et d'acide phosphorique (2).

Actuellement, on considère comme nettement individualisées les séries suivantes (3).

L'acide phospho-11-tungstique, hepta-acide, résulte de l'action des alcalis sur l'acide de la série 12 ; sa méthode de préparation (de Kehrmann-Freinkel (35)) est basée sur ce principe et il correspond au premier point d'inflexion de la courbe de Malaprade.

Les acides le dédoublent (4) en acides phospho-12-tungstique et phospho-10 1/2-tungstique (5). L'acide phospho-10 1/2-tungstique est bien individualisé ; il ne prend pas naissance par union des constituants, mais uniquement par acidification de l'acide de la série 11 ; ses sels sont tribasiques (P_2O_5, $21WO_3$, $3K_2O$), et l'alcalinisation le détruit en donnant transitoirement l'acide de la série 11 (6).

L'acide phospho-10-tungstique de Jander-Banthien (29) n'est pas nettement défini, et est identifié par Souchay (8) à l'acide précédent de la série 11.

L'acide phospho-9-tungstique (lutéo), triacide, s'obtient par synthèse directe en solution concentrée et à chaud (7). Il donne par décomposition hydrolytique à partir de *p*H 4,5 environ, l'acide phospho-8 1/2-tungstique (8).

Ce dernier forme des sels pentabasiques P_2O_5, $17WO_3$, $5K_2O$; par neutralisation, il se décompose irréversiblement à partir de pH 7,2 en ses constituants phosphate et tungstate (8) (35).

Enfin, pour mémoire, l'acide phospho-3-tungstique $[PO_4(WO_3)_3]^{--}$

---

(1) Léchard (26), Gibbs (27).

(2) Copaux (28), Jander-Banthien (29), Malaprade (25), Souchay (8), p. 52.

(3) Kehrmann et collab. (30) (31) (33), Rosenheim-Jænicke (17), Souchay (8), Nikitina (38).

(4) Sur ce principe repose le mode de préparation de l'acide phospho-10 1/2-tungstique (Kehrmann-Freinkel (34), Rosenheim-Jænicke (17)).

(5) Avec en outre, selon Rosenheim-Jænicke (17), p. 258, de petites quantités d acide phospho-lutéo-tungstique.

(6) Souchay (8). Selon Rosenheim-Jænicke (17), il se formerait également l'acide lutéo et l'acide de la série 12.

(7) Kehrmann (31) (32) (37), Wu (39), Rosenheim-Jænicke (17), Souchay (8).

(8) Souchay (8). Cf. (17) (36) (43) (44).

qui est transformé, en milieu acide, en ions phospho-11-tungstiques (33) (8).

Ainsi, seuls, à proprement parler, les acides phospho 12 ; 11 ; 10 1/2 ; 9 et 8 1/2 sont stables, et les remaniements des combinaisons des autres séries aboutissent à l'une de celles-ci.

Les combinaisons phosphomolybdiques offrent un aspect assez analogue à celui des acides phosphotungstiques, si ce n'est que leur propension à l'hydrolyse est plus nette encore (44). La courbe de Malaprade relative à l'acide de la série 12 présente son premier point d'inflexion dès *p*H 3,5, qui correspond à la scission en acide de la série 11, et à *p*H 7 l'hydrolyse en phosphate et molybdate est complète (17) (25) (37). La série lutéo-molybdique se présente comme la série tungstique homologue (1), elle se décompose aussi en composés de la série 8 1/2 penta-acides.

L'acide silico-12-tungstique, l'un des plus stables, commence à se décomposer, à partir de *p*H 6,5 environ (courbes de Malaprade) ; il fut longtemps admis qu'à ce stade se forme l'acide de la série 10, heptaacide (2). Mais il est avéré qu'il s'agit en réalité d'acide de la série 11 : $(SiO_6, 11WO_3)^{VIII--}$ (3). Il y a donc parallélisme dans la scission des acides silico et phospho-tungstiques, mais limité seulement au premier stade de la série 11, les autres séries décrites pour les phospho-acides n'existant pas pour l'acide silico-tungstique. Au delà de *p*H 7, l'acide de la série 11 est hydrolysé en silicate et tungstate alcalin.

La scission à *p*H croissant, des séries 12 libère, parmi les produits d'hydrolyse, des ions tungstiques dont la constitution diffère suivant le *p*H, et est en étroite liaison avec les remaniements de la molécule de l'hétéropolyacide. A *p*H peu élevé (voisin de 5), les produits de scission, outre le terme de la série 11, sont constitués surtout par les ions métatungstiques (4) ; cette réaction

$$(SiO_4 12WO_3)^{IV--} + 4\ 1/2OH^{--} \rightleftarrows (SiO_6, 11WO_3)^{VIII--} + 1/6(W_6O_{21}H_3)^{---} + 2H_2O$$

est relativement lente et pratiquement irréversible, la série 12 ne se formant que de manière lente et incomplète à partir de la série 11 et de l'ion ψ-métatungstique.

Ce dernier, par accroissement de *p*H, se transforme en ions paratungstiques $(HW_6O_{21})^{V-}$ (5) au nombre de 2 (A et B) différant par la

(1) Les sels lutéo-molybdiques à 6 et 12 molécules de guanidine sont décrits (40).

(2) Kehrmann-Flurscheim (30), Rosenheim-Jænicke (17), Rosenheim-Jænicke-Materne (41).

(3) Etudes polarographiques de Souchay et Tchakirian (5) à (8).

(4) Terminologie conforme aux récents travaux de Souchay.

(5) (42) (29) (8).

facilité avec laquelle ils réagissent ; cette transformation se produit de *p*H 4,8 à 6 environ. Le terme ultime de la dégradation alcaline est l'ion monotungstique $(WO_4)^{---}$, le seul dont l'existence soit possible au-dessus de *p*H 7,5, à l'exclusion de tout autre.

Alors que les paratungstates B réagissent difficilement, comme les ψ-métatungstates, pour donner les hétéropolytungstates, et cela parce qu'ils sont eux-mêmes trop fortement complexés, il n'en est pas de même des mono et paratungstates A, qui réagissent rapidement pour donner les hétéropolytungstates, pourvu, évidemment, que les conditions de *p*H soient propices.

Il apparaît donc que, dans certaines conditions, les produits d'hydrolyse des hétéropolytungstates peuvent reformer ceux-ci, au moins partiellement, par acidification convenable. On reproduit ainsi les termes de la série 11, si le *p*H descend au-dessous de 7, et de la série 12 s'il descend vers 4 ou 2, suivant le cas.

Des transformations analogues se passent dans le cas des composés molybdiques, que l'on peut résumer comme suit (Byé (45)). En milieu dilué, l'acidification conduit à la forme du paramolybdate $Mo_7O_{24}^{VI--}$, en équilibre avec l'ion $Mo_4O_{13}^{--}$; en milieu plus concentré, le paramolybdate fournit l'ion $Mo_6O_{20}^{I--}$:

$$4Mo_7O_{24}^{VI--} + 10H^+ \rightarrow 7Mo_4O_{13}^{--} + 5H_2O$$
$$6Mo_7O_{24}^{VI--} + 8H^+ \rightarrow Mo_6O_{20}^{IV--} + 4H_2O$$

avec les équilibres :

$$3Mo_7O_{24} \rightleftarrows 4Mo_4O_{13}^{--} + 5H_2O$$
$$5Mo_6O_{20}^{IV--} \rightleftarrows 2Mo_7O_{24}^{IV--} + 4Mo_{14}O_{13}^{--}$$

C'est donc à un mélange des ions tétra et paramolybdique qu'est susceptible d'aboutir le remaniement de l'acide molybdique que libère l'hydrolyse des hétéropolyacides.

Or, les sels complexes métal-amminés des hétéropolyacides se forment en milieu acide plus ou moins proche de la neutralité, milieu où se passent les remaniements de structure moléculaire de l'hétéropolyacide. L'acide phosphotungstique, et plus encore l'acide phosphomolybdique seront ainsi susceptibles de se présenter, dans les précipités, sous leurs formes de décomposition hydrolytique : l'alcalinisation provoque l'hydrolyse, et au delà de *p*H 8,5 tous les hétéropolyacides sont scindés en leurs éléments constitutifs ; au contraire, si le *p*H décroît d'une manière ménagée (jusqu'à *p*H 5 environ), les termes de séries plus condensées se réforment et entrent dans les précipités (1).

(1) Les phénomènes sont très nets, par exemple, avec les phosphotungstates de nickel-éthylènediamine. Le simple aspect du liquide et du précipité montre l'évolution de la précipitation en fonction du *p*H.

Ceux-ci portent par suite la marque de cette hydrolyse (1), caractérisée par l'abaissement des rapports WO_3/P_2O_5 parmi lesquels la série 11 est de basicité élevée.

Outre ces remaniements, les diverses formes de tungstates ou de molybdates libérées par hydrolyse sont susceptibles d'entrer en réaction pour leur propre compte.

Les formes paratungstiques et paramolybdiques sont particulièrement réactives et précipitent avec de nombreux ions métalliques, sous forme de sels doubles ou complexes. Ceux-ci venant surcharger les précipités de l'hétéropolyacide, il s'ensuit dans certains cas une augmentation du rapport WO_3/P_2O_5, dont la valeur dépasse ainsi celle qui correspondrait à la forme saturée, $P_2O_{92}4Wo_3$.

Partie expérimentale (2).

Préparation. — Dans le mode d'obtention des précipités des composés étudiés, l'on doit faire varier d'abord la proportion relative de l'acide et de la base métallique amminée : les quantités de réactifs doivent être choisies de façon que toutes les acidités possibles de l'hétéropolyacide puissent être saturées. Ensuite on fera varier les rapports de l'ion métallique à la base, afin de tenir compte des différentes constitutions possibles des cations amminés, constitutions telles que :

$(Znpy_2)^{++}$; $(Cuen_2)^{++}$; $(Nien_2)^{++}$; $(Nien_3)^{++}$; $(Coen_3)^{+++}$, etc... (3).

A des volumes variables de liqueur métallique titrée, on ajoute un volume donné de la liqueur titrée de la base organique, de manière à obtenir les rapports stœchiométriques de l'ion métallique à la base cherchés, dont exemples sont donnés ci-dessus. Dans le mélange froid, ou porté à l'ébullition, est versée la solution des quantités calculées d'hétéropolyacide et d'acétate de sodium elle-même froide ou portée à l'ébullition ; ces quantités sont telles qu'elles correspondent aux diverses acidités possibles de l'hétéropolyacide. Si le complexe

---

(1) *p*H 5 à 5,5 selon nos déterminations.

(2) Les complexes mentionnés dans l'ensemble de ce travail sont uniquement ceux qu'a révélés une prospection systématique : outre les métaux et bases mentionnés ci-après, ont été essayés : Pb, Sb, As, Mn, etc. pour les premiers, la triéthanolamine, l'α-aminopyridine, la picoline, la guanidine, l'urée, la pipérazine, etc. pour les bases. L'α-aminopyridine et la picoline donnent des complexes qui se présentent d'une façon similaire à ceux de la pyridine, et je n'ai pas jugé utile et intéressant d'en poursuivre l'étude.

(3) Sur les divers s constitutions de ces cations, cf. par exemple Spacu (46) (47).

est obtenu à froid, le *p*H de la liqueur-mère est mesuré après précipitation ; obtenu au contraire à chaud, le précipité doit être filtré immédiatement sur creuset-filtre, lavé à l'eau bouillante, à l'alcool et à l'éther (1) et séché dans le vide.

Au moyen de ce mode opératoire, l'on a déterminé par l'analyse des précipités la constitution vers laquelle ils s'orientent : celle-ci correspond à la tétra-acidité de l'acide silico-12-tungstique et à la tri-acidité des phospho-12-acides, et le rapport stœchiométrique du cation métallique et de la base organique est également fixé.

Ces rapports stœchiométriques des constituants à mettre en œuvre étant ainsi choisis, l'on étudie la variation de constitution en fonction du *p*H.

*Etude en fonction du p*H. — On prépare la solution de l'ammine par mélange en quantités moléculairement correspondantes de sel métallique et de la base. Une quantité constante de l'hétéropolyacide est amenée à *p*H cherché (2) par affusion de liqueur titrée de soude. Ce liquide est versé dans la solution de l'ammine métallique ; on complète à volume connu, et sur des parties aliquotes l'on dose les éléments en solution (constituants de l'acide, ion métallique et base organique). Les doses de ces réactifs mises initialement en œuvre étant connues, on détermine par différence les quantités précipitées, et par suite la constitution des précipités.

Méthodes d'analyses. — Toutes les bases amminées utilisées dans cette étude peuvent être dosées par kjeldahlisation (3).

Pour le dosage de l'acide phosphotungstique (4) on sépare le phos-

---

(1) Ceci afin d'éviter la précipitation du sel de l'hétéropolyacide et de la base seule.

(2) Mesurer le *p*H au moyen de l'électrode de verre ; à signaler que les électrodes à la quinhydrone ou à l'antimoine conduisent à des résultats aberrants en présence de certains ions métalliques (Hg, Ag, Cu) (M. Jean, *Comptes rendus du XI^e Congrès de médecine et pharmacie militaires à Bâle*, 1947, 275).

(3) Le mode opératoire a fait l'objet d'une mise au point préalable, et tient compte des données les plus récentes (V. Hamon (48), Kahane-Carrero (49), etc .. (53)), Ont été également employés, tant pour l'étalonnage des procédés de kjeldahlisation que pour quelques dosages, les procédés suivants : pour l'éthylènediamine, Raurich Sass (54), Foucry (55) ; pour la pyridine, Delépine et Sornet (56), Gauthier (57). Les liqueurs titrées de pyridine sont titrables par les liqueurs titrées d'acide chlorhydrique, en présence de méthylorange (Weinland-Berk (58)), étant ensuite vérifiées par la méthode au $PtCl_4$.

(4) La plupart des auteurs insistent sur la difficulté d'un dosage exact des constituants de l'hétéropolyacide (Jander-Banthien (29), Rosenheim-Jænicke (17), Wu (39)). Le mode opératoire suivi s'inspire de celui qu'indique Kehrmann (32). En particulier, les liquides tungstiques sont exclusivement nitriques et exempts de chlorures, ceux-ci s'étant montrés peu souhaitables en vue du dosage de tungstène (26) (42).

phore au moyen d'une double précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. On purifie ce précipité (1) par une précipitation sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, et l'on dose enfin, après précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien sous forme de pyrophosphate de magnésium. Le dosage du tungstène est opéré à partir des liquides de séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, par précipitation au moyen de la cinchonine ou des réactifs tanin-cinchonine (59) ou au tanin-antipyrine (60) (2).

Le dosage du molybdène dans les phosphomolybdates est identique à celui du cas précédent. Le molybdène est dosé pondéralement au moyen de l'α-benzoïnoxime ou de l'*o*-oxyquinoléine (63) (3).

L'acide silicotungstique est dosé par précipitation au moyen d'un réactif alcaloïdique (cinchonine, quinine ou brucine) (4).

Le dosage des cations métalliques relève des techniques classiques (5).

---

(1) Encore très impur et surchargé (26) (42).

(2) Les modes opératoires classiques (précipitation nitrique, ou au nitrate mercureux) ont toujours conduit à des résultats erronés par défaut. Il en est de même du dosage à l'*o*-oxyquinoléine (63) ou à la benzidine (méthode de Knorre) (61) (62).

(3) La méthode classique au molybdate de plomb peut être employée, elle est toutefois délicate dans le cas de la présence de certains métaux (Cr, Co) qui obligent à purifier le précipité de molybdate de plomb.

(4) Ce procédé de précipitation aux alcaloïdes fournit des résultats beaucoup plus fidèles et exacts que la méthode de Marignac (11) au nitrate de Hg—I.

Un procédé rapide consiste à calciner un poids connu du complexe : on pèse la somme $SiO_2 + WO_3 +$ oxyde métallique ; le taux du métal étant connu d'autre part, on calcule par différence l'acide silicotungstique.

Les complexes qu'étudie ce travail étant obtenus en milieu acide, de *p*H inférieur ou à peu près égal à celui du début de l'hydrolyse de l'acide silico-12-tungstique, on s'est contenté du dosage global de l'acide silicotungstique. Le dosage différentiel qui eût été à faire sur de très nombreux échantillons de complexes, est très pénible, et ne conduit, en tout état de cause, qu'à des résultats critiquables (volatilisation du tungstène par courant d'acide chlorhydrique (64) ou de chlore et de chlorure de soufre (Bourion (65)). La présence dans le complexe d'un métal et d'une base rend d'ailleurs ces méthodes classiques à peu près inapplicables ; la séparation classique par volatilisation du fluorure de silicium ne donne que des résultats illusoires, vu la disproportion de WO_3 et SiO_2 (66). Ces difficultés m'ont amené à doser seulement la somme $SiO_2 + WO_3$ et à déterminer, par le calcul des rapports stœchiométriques, la série 12 ou 11 à laquelle se rattache le complexe.

(5) Cuivre par la salicylaldoxime, nickel par la diméthylglyoxime, argent et mercure par cyanoargentimétrie. Chrome oxydé à l'état d'acide chromique et titré par réductimétrie. Cobalt par volumétrie potentiométrique au moyen du ferricyanure, ou par électrolyse. Cadmium par la méthode à l'iodure double de cadmium-pyramidon de Souchay (9) ou par la méthode volumétrique à la β-naphtolquinoléine (67). Zinc par la méthode pondérale au thiocyanate mercurico-zincique. Bismuth par séparation du sulfure et dosage pondéral de Bi_2O_3. Etain par la méthode au cupferron (68) ou par électrolyse.

Silicotungstates. — *Silicotungstate de cuivre et d'éthylènediamine.* — Il a été isolé tout d'abord par le mode opératoire indiqué en note (1).

Les essais d'obtention directe, selon le protocole général mettent en œuvre les quantités théoriques de réactifs en vue d'aboutir aux différentes constitutions possibles, que comporte le tableau (col. 1). Sont portées en regard les compositions analytiques des produits effectivement obtenus à froid ; la colonne 5 indique le *p*H liquide en équilibre avec le précipité.

Tableau I

N°	Constitution cherchée (1) 1	Constitution obtenue						
		à froid				à ébullition		
		a SiW o/o 2	a.SiW / Cu 3	a.SiW / en 4	*p*H 5	a SiW o/o 6	a SiW / Cu 7	a.SiW / en 8
1	$Si(W_2O_7)_6H_6(Cuen)$.	86,9	22,28	11,84	4,6	(2)		
2	$Si(W_2O_7)_6H_4(Cuen)_2$.	86,8	22,4	11,85	4,7	86,7	21,7	11,7
3	$Si(W_2O_7)_6H_2(Cuen)_3$.	86,7	22,2	11,8	4,9	86,8	20,7	11,3
4	$Si(W_2O_7)_6(Cuen)_4$.	86,6	21,65	11,7	5,1	82,5	15,8	8,9
5	$Si(W_2O_7)_6H_6(Cuen_2)$.	87	31	13	5,1	87	22,1	12
6	$Si(W_2O_7)_6H_4(Cuen_2)_2$.	86,5	22,6	11,8	5,2	85,2	16,1	11,21
7	$Si(W_2O_7)_6H_2(Cuen_2)_3$	85,8	21,4	10,8	5,4	84,2	16,7	10,2
8	$Si(W_2O_7)_6(Cuen_2)_4$.	87,6	21,5	11,1	5,5	85,2	19,2	11,3
9	$Si(W_2O_7)_6H_6(Cuen_3)$.	87	26,3	12,6	5,4	86,7	22,3	11,9
10	$Si(W_2O_7)_6H_4(Cuen_3)_2$.	86,2	22,3	11,8	7	86,5	20,6	11
11	$Si(W_2O_7)_6H_6(Cuen_3)_3$.	85,4	21,3	11,1	7,2	86	20,8	11,3
12	$Si(W_2O_7)_6(Cuen_3)_4$.	85,3	21	11	7,3	85,7	19	10,84

(1) Constitution théorique	a.SiW o/o	a SiW/Cu	a.SiW/en
$Si(W_2O_7)_6O_4(Cuen_2)_2$ . . .	86,7	24,45	11,85
$Si(W_2O_7)_6H_2(Cuen_2)_3$ . . .	82	16	7,8
SiO_2, $11WO_3$, 2CuO, 4en . .		20,6	10,8
SiO_2, $11WO_3$, 4CuO, 8en . .		10,3	5,4

(2) Le terme 1 préparé à l'ébullition ne donne qu'un rendement insignifiant.

(1) A 25 cm³ de liqueur décinormale d'éthylènediamine et 50 cm³ de liqueur décinormale de sulfate de cuivre (formant l'ion $Cuen_2$) dilués dans 400 à 500 cm³ d'eau, ajouter à l'ébullition 25 cm³ de solution d'acide silicotungstique (85 g./l.) ; l'ébullition étant maintenue quelques minutes, il se forme un beau précipité bleu foncé. Filtrer rapidement le liquide bouillant et laver à l'eau bouillante (Opérer rapidement et à la température de l'ébullition, afin de ne pas souiller le précipité bleu du précipité blanc du silicotungstate d'éthylènediamine). La substance obtenue se présente à l'analyse comme le silicotungstate de cuivre-éthylènediamine SiO_2, $12WO_3$, 2CuO, 4en ou $Si(W_2O_7)_6H_4(Cuen_2)_2$.

Composition trouvée : Cu : 3,9 o/o ; en : 7,3 o/o ; $SiO_2WO_3 = 86,6$ o/o.

Composition calculée : Cu = 3,87 o/o ; en = 7,31 ; SiO_2, $12WO_3 = 86,7$ o/o.

Ces produits microcristallins, d'un beau bleu, présentent ainsi une constitution assez peu variable. Les termes 1, 2, 3, 6 et 10 présentent à l'approximation expérimentale la constitution du silicotungstate normal du cation $(Cuen_2)^{++}$, déjà écrit : celle des autres termes ne s'en écarte que peu.

La composition de ces substances ne tend en aucun cas vers celle qu'aurait l'un des termes, théoriquement possibles, où l'acide silicotungstique dépasserait la tétra-acidité.

Les constitutions observées ne s'écartent de la composition théorique de $[SiO_4(WO_3)_{12}](Cuen_2)_2$ que lorsque le *p*H croît ; tels sont en particulier les termes 7, 8, 11 et 12 où s'observent l'augmentation des teneurs en cuivre et en base, et une diminution corrélative des rapports $SiO_2,WO_3/Cu$ et $SiO_2,WO_3/en$. Or, les *p*H afférents correspondent aux conditions du début de l'hydrolyse de l'acide silicotungstique, dont le premier terme de dégradation, l'acide silico-11-tungstique peut être octo-acide. Les rapports 4, 7 et 8, 11 et 12 sont précisément compris entre ces rapports théoriques du sel de la série 11, et ceux du sel de la série 12. Les termes en question se présentent donc comme le composé normal SiO_2, $12WO_3,2CuO,4en$, mélangé d'un peu du sel de la série 11, lequel peut être octo-basique.

La composition des termes 5 et 9 fait apparaître un abaissement considérable de la teneur en cuivre, et par suite une augmentation relative de la teneur en éthylènediamine : ces termes sont simplement surchargés du silicotungstate de la base, fait qui s'explique par la forte proportion d'acide mise en jeu dans la préparation.

Les substances obtenues à l'aide des liquides bouillants conduisent aux compositions relevées dans le tableau I. Seuls les termes 5 et 9, auxquels peut être joint le terme 2, présentent une constitution se confondant avec celle du silico-12-tungstate normal, ou s'en rapprochant. Tous ces composés, d'un beau bleu ardoisé cristallin, présentent des teneurs en éthylènediamine, et surtout en cuivre, plus élevées que ceux obtenus à froid, par suite d'une décomposition hydrolytique plus profonde. La comparaison des rapports (col. 7 et 8) montre que, dans la formation de ces substances, intervient le composé de la série 11 octobasique, en proportion plus notable que dans les termes obtenus à la température ordinaire, et d'autant plus accusée que le *p*H se rapproche davantage de la neutralité.

La teneur élevée en cuivre peut également s'interpréter en évoquant la formation de tungstate cuivrique à partir des produits d'hydrolyse de l'acide silicotungstique ; les paratungstates :

$$[H_2(WO_4)_6]H_5CuNa_3\ (43)\ ;\ 12WO_3,5CuO,\ \text{etc...}$$

et le tungstate WO_4Cu (69) [1] sont en effet insolubles.

---

[1] Cf. *Traité de Pascal*, **11**, Anthon, Gonzales (p. 139 et s.).

Dans l'étude de la variation des constitutions du précipité en fonction du *p*H, les quantités de réactif introduites correspondent à la formation du sel normal (tableau II). On remarque, pour les derniers termes, l'évolution du *p*H vers une acidification et, pour les premiers termes, inversement, une tendance à l'augmentation du *p*H, c'est-à-dire une action tampon du milieu (1). Celle-ci peut être rattachée à une libération d'acidité, déjà vue par Spacu et Nicolaescu, et à la précipitation d'éthylènediamine ; la valeur des *p*H atteints correspond précisément à celle où ont lieu les réactions d'équilibre entre les anions paratungstique, silico-11 et silico-12 tungstiques.

Les premiers termes (jusqu'à pH_i 5) présentent un net déficit en cuivre, et sont par suite surchargés de silico-tungstate de la base (2).

En résumé. — Le silicotungstate de cuivre et d'éthylènediamine répond à la constitution $Si(W_2O_7)_6H_4(Cuen_2)_2$ et se forme en milieu acide voisin de la neutralité. L'acidité diminuant, et principalement à chaud, l'hydrolyse de l'acide silicotungstique entraîne un enrichissement en cuivre du précipité. En milieu de *p*H plus acide, celui-ci est surchargé du silicotungstate de la base.

TABLEAU II

pH_i	SiO_2, $12WO_3$/Cu	SiO_2, $12WO_3$/en	Constitution	pH_f
1	1 013	22	SiO_2, $12WO_3$, 0,45CuO, 2,2en.	2,6
2	138	20,5	SiO_2, $12WO_3$, 0,32CuO, 2,3en.	4
3	61,2	19,5	SiO_2, $12WO_3$, 0,73CuO, 2,4 n.	4
4	60	21	SiO_2, $12WO_3$, 0,8CuO, 2,45en.	4
5	33	14,8	SiO_2, $12WO_3$, 1,4CuO, 3,2en.	4
6	24	12,2	SiO_2, $12WO_3$, 1,9CuO, 3,2en.	4,5
7	22,5	11,85	SiO_2, $12WO_3$, 2CuO, 4en.	5,3

Silicotungstate de cuivre-pyridine. — Les différentes constitutions des complexes obtenus autour de *p*H 5 à 5,5 s'écartent peu de celle du composé pyridiné SiO_2, $12WO_3$, 2CuO, 8py, homologue du composé de l'éthylènediamine. Ces composés pyridinés ont tendance au voisinage de *p*H 7, à revêtir l'état colloïdal, en même temps que l'on observe une augmentation de leur teneur en cuivre, imputable

(1) Le *p*H du liquide silicotungstique initial avant précipitation est indiqué par pH_i (col. 1), le *p*H du milieu renfermant le précipité est pH_f (col. 5), ou *p*H final.

(2) Les essais n'ont pas été poussés au delà de pH_i 7, compte tenu de l'hydrolyse de l'acide silico-12-tungstique.

à une co-précipitation de paratungstate de cuivre. Le *p*H diminuant (*p*H 3 environ), un enrichissement en silicotungstate de pyridine se manifeste.

Silicotungstate d'argent-éthylènediamine. — La composition de cette substance, au voisinage de *p*H 6, est très sensiblement celle du sel normal SiO_2, $12WO_3$, $2Ag_2O$, 4en. Le *p*H décroissant, se produit une précipitation du silicotungstate de la base, faisant artificiellement apparaître des formules intermédiaires telles que :

$$SiO_2, 12WO_3, Ag_2O, 4en$$

ou celle du sel-acide

$$[Si(W_2O_7)_6H_6](Ag_2en_2) \text{ (tableau III).}$$

Tableau III

a.SiW/Ag	a SiW/en	Constitution	*p*H
19,2	17,6	SiO_2, $12WO_3$, $0{,}7Ag_2O$, 2,8en.	4,5
14,4	15,6	SiO_2, $12WO_3$, Ag_2O, 3en.	5
9,7	13,8	SiO_2, $12WO_3$, $1{,}5Ag_2O$, 3,5en.	5,5
7	12	SiO_2, $12WO_3$, $2Ag_2O$, 4en.	6

Silicotungstate argentipyridiné. — La composition observée répond à la formule théorique SiO_2, $12WO_3$, $2Ag_2O$, 8py entre *p*H 5,5 et 6 (déjà décrit par Souchay) (2). Par contre, la composition varie dans le sens d'une augmentation en silicotungstate de la base lorsque le *p*H diminue, alors qu'au voisinage de la neutralité l'augmentation du nombre des substitutions tend à montrer la formation du sel de la série 11 ; du tungstate d'argent peut également se former, étant insoluble en milieu aqueux. Le sel SiO_2, $10WO_3$, $3\,1/2Ag_2O$. 7py, décrit par Souchay (2) appartient ainsi, très vraisemblablement à la série 11 (tableau IV).

Tableau IV

a SiW/Ag	a.SiW/py	Constitution	*p*H
13,3	6,1	SiO_2, $12WO_3$, Ag_2O, 9py.	3,6
7,2	5,2	SiO_2, $12WO_3$, $1{,}8Ag_2O$, 7py.	4,7
6,68	4,59	SiO_2, $12WO_3$, $2Ag_2O$, 8py.	5,4
6,6	4,5	SiO_2, $12WO_3$, $2Ag_2O$, 8py.	5,6
4,3	3,2	SiO_2, $12WO_3$, $3Ag_2O$, 11py.	6,9
3,9	3	SiO_2, $12WO_3$, $3{,}5Ag_2O$, 12py.	7,3

Silicotungstate de nickel. — Avec l'éthylènediamine le produit précipité, le *p*H du liquide surnageant étant 6 à 6,5, répond très sensiblement à la formule SiO_2, $12WO_3$, 2NiO, 4en (tableau V). Les résultats qui s'en écartent indiquent une augmentation relative des teneurs en nickel, et surtout en éthylènediamine, lorsque le *p*H croît. D'autre part, les paratungstates précipitent les sels de nickel (2), et ces substances contribueraient à augmenter le rapport WO_3/SiO_2 du précipité de silicotungstate.

Le silicotungstate de nickel pyridiné ne se forme pas.

Tableau V (1)

a.SiW/Ni	a.SiW/en	*p*H
24,8	11,85	5,8
24,8	11,83	6,1
24,5	11,9	6,3
24,4	11,87	6,5
24	11,05	6,8
23,7	9,4	7,2

Tableau VI (4)

a.SiW/Hg	a.SiW/en	*p*H
7,14	14,1	5,2
7	11,8	5,4
7,2	12	5,5
7,5	13,8	6,2
6	12,7	7,5
5,8	12	8

Silicotungstates mercuriques. — Les sels d'éthylènediamine présentent une composition les rapprochant de la formule normale $Si(W_2O_7)_6H_4(Hgen_2)_2$. Toutefois la teneur en éthylènediamine tend constamment à être inférieure au chiffre théorique, la teneur en métal au contraire tendant à être plus élevée (tableau VI). Les écarts s'accentuent nettement, selon la règle, lorsque les *p*H tendent vers la neutralité, la constitution se rapprochant de celle de la série 11.

Ces composés se présentent donc comme des mélanges où intervient une précipitation de sel mercurique (3), à côté du complexe silicotungstique, et cela surtout lorsque l'hydrolyse de l'hétéropolyacide est la plus nette, c'est-à-dire à *p*H relativement élevé et à chaud.

Les composés *pyridinés* répondent sensiblement à la formule

---

(1) Rapports théoriques pour : SiO_2, $12WO_3$, 2NiO, 4en : a.SiW/Ni = 24,2, a.SiW/en = 11,85. Pour SiO_2, $11WO_3$, 2NiO, 4en : a.SiW/Ni = 22,2, a.SiW/en = 10,88.

(2) $[Ni(WO_4)_6H_7]$, Na_3 ou $[H_2(WO_4)_6]$, H_5NiNa_3 de Rosenheim (43) ; Ni_2O_3, $4WO_3$, $(NH_4)_2O$ et NiO_2, $16WO_3$, $3(NH_4)_2O$ de Smith-Rogers (71).

(3) Le tungstate mercurique, décrit par Anthon, Lefort (*Traité de Pascal*, 135) est appliqué à la séparation et au dosage du mercure (Blumenthal) (70).

(4) Rapports théoriques pour SiO_2, $12WO_3$, 2HgO, 4en : a.SiW/Hg = 7,11, a.Si.W/en = 11,85. Pour SiO_2, $11WO_3$, 2HgO, 4en : a.Si.W/Hg = 6,53, a.Si.W/en = 10,88. Pour SiO_2, $11WO_3$, 4HgO, 8en : a.Si.W/Hg = 3,26, a.Si.W/en = 5,44.

SiO_2, $12WO_3$, $2HgO$, 6py. Contrairement aux précédents sels d'éthylènediamine, ils sont surchargés en silicotungstate de la base. En effet, tous les termes où intervient un excès de pyridine présentent des teneurs en mercure fortement abaissées, et, dans un cas limite, on a obtenu le sel normal de pyridine SiO_2, $12WO_3$, 4py.

Composés cadmiques. — Le composé de l'éthylènediamine présente des teneurs, en métal et en base, variables selon les conditions de préparation, mais cependant assez voisines de la constitution : SiO_2, $12WO_3$, $2CdO$, en_4. Les teneurs en éthylènediamine s'approchant du chiffre théorique, et les teneurs en métal étant proportionnellement diminuées, il paraît préférable de parler d'une coprécipitation d'hydrate métallique et de silicotungstate de la base, plutôt que de la formation d'un complexe nettement individualisé. On a trouvé par exemple : SiO_2, $12WO_3$, 1,3CdO, 3,9en.

Les sels de pyridine se présentent, de même, comme des mélanges du silicotungstate SiO_2, $12WO_3$, 4py, ayant entraîné un peu de cadmium.

Les complexes du zinc prêtent aux mêmes conclusions.

Dans le cas de l'éthylènediamine, leur constitution se rapproche de $Si(W_2O_7)_6(Znen_2)_2$. On a trouvé par exemple :

$$SiO_2, 12WO_3, 1{,}8Zn, 4en.$$

Comme ceux du cadmium, les composés pyridinés zinciques se présentent comme du silicotungstate de la base, plus ou moins souillé de sel de zinc insoluble.

Le silicotungstate de cobalt hexacoordonné $(Si(W_2O_7)_6H_2(Coen_3)_2$ a été obtenu par Spacu et Nicolaescu (1) à partir du chlorure de cobalt-III-triéthylènediamine. Le même sel, préparé à l'aide de solutions de cobalt et d'éthylènediamine en proportions calculées, a conduit à la constitution SiO_2, $12WO_3$, 2,1Co, 4,6en (1). Le déficit en base combinée peut être imputé à la formation, à partir d'ions paratungstiques, à provenir de l'hydrolyse de l'acide silicotungstique, des paratungstates cobaltiques du type :

$$[H_2(WO_3)_6]H_5Co_2Na, \text{ et } [H_2(WO_4)_6]2H_{10}Co_3Na_4 \ (43) \ (2).$$

Silicotungstates bismuthiques. — Différentes bases (éthylènediamine, pyridine, hexaméthylènetétramine, antipyrine, pyramidon)

---

(1) Théorique : SiO_2, $WO_3/Co = 24{,}1$; SiO_2, $WO_3/en = 7{,}9$;
Trouvé : SiO_2, $WO_3/Co = 22{,}9$; SiO_2, $WO_3/en = 10{,}2$.

(2) *Traité de Pascal*, **11**, 139.

La préparation des complexes homologués du *cobalt* ou du *chrome* et de la pyridine n'aboutirait qu'au silicotungstate de la base.

conduisent, en milieu tamponné (*p*H 5 et 6) à des précipités silicotungstiques du métal et de la base, qui sont simplement des mélanges d'hydrate bismuthique et du silicotungstate de la base (tableau VII).

TABLEAU VII

Ethylènediamine	SiO_2, $12WO_3$, $1,3Bi_2O_3$, 2,15en.
Pyridine	SiO_2, $12WO_3$, $1,3Bi_2O_3$, 1,5en.
Hexaméthylènetétramine	SiO_2, $12WO_3$, $1,4Bi_2O_3$, 3,3hex.
Antipyrine	SiO_2, $12WO_3$, $1,3Bi_2O_3$, 3,2ant.
Pyramidon	SiO_2, $12WO_3$, $1,3Bi_2O_3$, 2,5pyram.

La *thiourée* donne avec les sels de bismuth, en milieu légèrement acide ou neutre, un silicotungstate insoluble d'une belle coloration jaune (1).

La teneur en bismuth des complexes augmente à mesure que l'acidité du milieu diminue et tend vers la neutralité, et en même temps la précipitation du bismuth mis en œuvre est plus complète.

Ainsi, en milieu d'acidité sulfurique N à 10N, le précipité à la composition constante $(SiO_2, 12WO_3)_3 . 2Bi_2O_3$, 16th, et au voisinage de la neutralité, la formule devient :

$$SiO_2, 12WO_3, Bi_2O_3, 6th \quad \text{ou} \quad [Si(W_2O_7)_6H_4](Bith_3)_2 \ (2).$$

Le rapport Bi/th indiqué par la relation $(Bith_3)^{++}$ est identique à celui qu'indiquent les auteurs ayant tout d'abord étudié la liaison du bismuth et de la thiourée : $(Bith_3)^{++}$, en milieu nitrique ou chlorhydrique (130) (133) (135).

Cette composition se présente seulement en milieu de *p*H proche de la neutralité (*p*H 6 environ) et la précipitation du bismuth mis en œuvre est alors complète. Lorsque l'acidité augmente, la teneur en bismuth diminue, et par suite la teneur en silicotungstate de la base augmente proportionnellement d'autant. Le précipité apparaît donc constitué du silicotungstate bismuthique formulé, surchargé du silicotungstate de la base seule ; ou, en d'autres termes, le rapport de l'acide silicotungstique au bismuth tend vers la formule $(SiO_2, 12WO_3)_3, 2Bi_2O_3$; en outre, dans de telles conditions, comme

(1) Par exemple, à 50 cm³ de solution d'acide silicotungstate (45 g./l.) sont ajoutés 25 cm³ de solution de sulfate de sodium 2M/5 (130 g./l.) et le volume d'acide sulfurique ou de soude dilués nécessaire pour réaliser l'acidité voulue du milieu. Diluer si nécessaire à 125 cm³ environ. Dans ce mélange est versée la solution de 25 cm³ de solution de nitrate de bismuth (16 g./l. et 25 cm³/l. d'acide nitrique), 25 cm³ de solution de thiourée (15,2 g./l.).

(2) 0,57 de SiO_2, $12WO_3$ pour 0,08275 de Bi ; 12,5 o/o de thiourée.

également en présence d'un excès des constituants (acide silicotungstique, thiourée), le bismuth mis en œuvre n'est pas précipité en sa totalité. L'introduction d'acétate de sodium agissant comme tampon contribue à rendre la précipitation plus complète, et la formule du précipité se confond avec la constitution écrite (1).

Silicotungstate d'étain-hexaméthylènetétramine. — Les ions stanniques donnent, en milieu légèrement acide, un précipité de silicotungstate d'étain et de la base, dont la composition est sensiblement constante sous cette condition d'acidité (2). Elle se rapproche de la formule : SiO_2, $12WO_3$, $4SnO_2$, 4hex.

Le rapport $4Sn/SiO_2$, $12WO_3$, $4SnO_2$ est retrouvé lorsque l'on opère en milieu légèrement acide, et la précipitation de l'étain est alors totale (3).

Lorsque toutefois, dans ces mêmes conditions d'acidité, l'on opère la précipitation de quantités variables d'étain, les précipités sont surchargés du silicotungstate de la base.

Phosphotungstates. — *Phosphotungstates de cuivre-éthylènediamine* (4). — Préparées en milieu tamponné par l'acétate de sodium, ces substances se montrent constituées des termes d'hydrolyse de

---

(1) En exemple, à 20 cm³ desolution d'acide silicotungstique (2 g./l.), on ajoute un volume de solution de soude N/100 tel que le *p*H soit de 5 environ, et 0,05 g. d'acétate de sodium ; ce milieu est précipité par le mélange de 10 cm³ de solution de nitrate de bismuth (1 g./l.) et de 5 cm³ de solution de thiourée (50 g./l.), le milieu étant dilué à 100 cm³ environ. La précipitation est totale et le précipité a la constitution indiquée ; la précipitation n'est plus complète si le volume d'acide silicotungstique est abaissé au-dessous de 15 cm³.

(2) Le complexe stannique a été obtenu au moyen du mode opératoire suivant. 0,300 g. d'étain sont dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique (avec l'aide d'eau oxygénée ou d'acide chlorique); il est ajouté 7,5 g. de chlorure de sodium et 7,5 g. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 50 cm³ d'eau ; on précipite par addition de 2,25 g. de l'hétéropolyacide dissous dans 50 cm³ d'eau. On filtre et dessèche à l'étuve (105-110°).

Pour l'analyse, une prise d'essai (1 g.) est attaquée par la soude (en s'aidant au besoin d'eau oxygénée), et l'on précipite l'acide silicotungstique par une base (cinchonine, quinine, *o*-oxyquinoléine (61), en milieu chlorhydrique. On filtre, calcine et pèse : $SiO_2 + WO_3$. D'autre part, une prise d'essai différente est calcinée, et l'on pèse la somme $SiO_2 + WO_3 + SnO_2$; l'étain est ainsi déterminé par la différence des deux pesées.

Trouvé : SiO_2, $12WO_3 = 68{,}25$ o/o ; $Sn = 10{,}3$ o/o, hexam $= 13{,}5$ o/o.
SiO_2, $12WO_3/Sn = 6{,}6$; SiO_2, $12WO_3$/hexam $= 5{,}05$.

Théorique : SiO_2, $12WO_3/Sn = 6$; SiO_2, $12WO_3$/hexam $= 5{,}08$.

(3) Ainsi, à 10 mg. d'étain-IV en solution dans 10 cm³, on ajoute 5 cm³ de solution de chlorure de sodium (50 g./l.) et 5 cm³ de solution d'hexaméthylènetétramine (50 g./l.) ; on précipite au moyen de 5 cm³ de solution d'acide silicotungstique (15 g./l.), additionné de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique 5N en présence de bleu de thymol (*p*H 1 à 2).

(4) Les phosphotungstates de cuivre et de pyridine sont colloïdaux et leur étude analytique est impossible.

l'acide de la série 12. La même impression se dégage lorsqu'on étudie la variation de constitution en fonction du *p*H. Le rapport WO_3/P_2O_5 des différentes constitutions observées diminue lorsque le *p*H augmente ; autrement dit, les complexes obtenus font apparaître une hydrolyse d'autant plus prononcée de l'acide phosphotungstique, que le *p*H du milieu est plus élevé. Comme dans le cas des silicotungstates, et pour les mêmes causes, les milieux de *p*H initialement élevé voient leur acidité augmentée après précipitation.

Les complexes ne contiennent une proportion importante de cuivre qu'à partir de *p*H 5 environ, le phosphotungstate de la base précipitant à peu près seul, et n'entraînant que peu de cuivre, dans des milieux d'acidité plus élevée ; ainsi, la constitution :

$$1/2P_2O_5,\ 10WO_3,\ 0{,}35CuO,\ 2\ 1/2en$$

s'observe à *p*H 3,5 environ.

Tableau VIII

$\frac{WO}{P_2O_5}$	$\frac{WO_3}{Cu}$	$\frac{WO_3}{en}$	Constitution	pH_f
35,5	16,7	10	$1/2P_2O_5$, $11WO_3$, 2 1/2CuO, 4en.	5,4
35,6	16,3	10	$1/2P_2O_5$, $11WO_3$, 2 1/2CuO, 4en.	5,5
34,2	15	8,3	$1/2P_2O_5$, 10 $1/2WO_3$, 2 1/2CuO, 5en.	5,7
36	16,2	10	$1/2P_2O_5$, $11WO_3$, 2 1/2CuO, 4en.	5,8
34	15,5	8,1	$1/2P_2O_5$, 10 $1/2WO_3$, 2 1/2CuO, 5en.	5,8
30	10,5	7	$1/2P_2O_5$, $9WO_3$, 3CuO, 5en.	5,9
28	9,8	6	$1/2P_2O_5$, 8 $1/2WO_3$, 3CuO, 5 1/2en.	6,3
39,1	29,1	15,4	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, 1 1/2CuO, 3en.	(1)
35,9	11,4	6,08	$1/2P_2O_5$, $11WO_3$, 3 1/2CuO, 7en.	
34,2	25,5	13,5	$1/2P_2O_5$, $10WO_3$, 1 1/2CuO, 3en.	
29,4	22	11,6	$1/2P_2O_5$, $9WO_3$, 1 1/2CuO, 3en.	
27,8	9,57	5,07	$1/2P_2O_5$, 8 $1/2WO_3$, 2 1/2CuO, 5en.	

(1) Le tableau VIII comporte les constitutions théoriquement possibles des séries phosphotungstiques nettement individualisées.

Les complexes cuivriques proprement dits ne s'obtiennent qu'au voisinage de la neutralité ; ils se présentent, que l'on opère à froid ou à l'ébullition, comme des mélanges des termes de l'hydrolyse alcaline de l'acide de la série 12, dans lesquels le rapport WO_3/P_2O_5 s'échelonne, en fonction du *p*H, du terme en 11 au terme en $8WO_3$, en même temps qu'augmentent les substitutions, c'est-à-dire la basicité (tableau VIII). Ces faits sont à rattacher à la formation de quantités variables du sel de la série 11 heptabasique $[P_2(OH)_2(W_2O_7)_{11}](Cuen_2)_7$, et à l'éventualité de la précipitation des ψ-métatungstates.

En tout état de cause, le composé normal $[P(W_2O_7)_6H_4]_2(Cuen_2)_3$ ne se forme pas, tous les précipités étant influencés par l'hydrolyse de l'acide phosphotungstique.

Phosphotungstates d'argent. — La composition des complexes de l'éthylènediamine varie selon les quantités de réactifs mises en œuvre. Dans les conditions expérimentales de la formation du sel normal $[P(W_2O_7)_6H_4]_2(Ag_2en_2)_3$, le précipité a sensiblement la composition :

$$1/2P_2O_5, 11WO_3, 1{,}5Ag_2O, 3{,}3en\ ;\ (WO_3/P_2O_5 = 36\ ;\ WO_3/Ag = 7{,}6\ ;\ WO_3/en = 12{,}5);$$

il s'agit donc d'un mélange présentant fortuitement le rapport des séries 11 et 10 1/2, résultant de l'hydrolyse de l'acide de la série 12.

Tableau IX

pH_i	WO_3/P_2O_5	WO_3/Ag	WO_3/en	Constitution	pH_f
5	35,9	9,5	14,2	$1/2P_2O_5, 11WO_3, 1{,}2Ag_2O, 3en.$	5,4
6	35,7	8,76	13,3	$1/2P_2O_5, 11WO_3, 1{,}3Ag_2O, 3{,}2en.$	5,7
6,5	35,7	8,45	13,2	$1/2P_2O_5, 11WO_3, 1{,}4Ag_2O, 3{,}3en.$	6
7	34,5	7,5	12,3	$1/2P_2O_5, 10\ 1/2WO_3, 1{,}5Ag_2O, 3{,}3en.$	6,1
7,5	35	7,5	11,7	$1/2P_2O_5, 10\ 1/2WO_3, 1{,}5Ag_2O, 3{,}5en.$	6,2
7,7	34	7,5	11,6	$1/2P_2O_5, 10\ 1/2WO_3, 1{,}5Ag_2O, 3.5en.$	6,3
8	34	7,3	11,4	$1/2P_2O_5, 10\ 1/2WO_3, 1{,}5Ag_2O, 3{,}5en.$	6,3
8,5	31	5,3	9,7	$1/2P_2O_5, 9\ 1/2WO_3, 1{,}9Ag_2O, 3{,}8en.$	6,7
9	29,3	3,3	6,7	$1/2P_2O_5, 9WO_3, 2{,}9Ag_2O, 5{,}2en.$	7,5

Les compositions des précipités en fonction du *p*H (tableau IX) sont de même celles de mélanges de la série 11 et de composés répondant apparemment à la série 10 1/2 pour les premiers termes ; ce sont des produits d'hydrolyse de ces séries pour les derniers termes (1).

Les phosphotungstates argenti-pyridinés répondent à des constitutions analogues, soit par exemple :

$$1/2P_2O_5, 10\ 1/2WO_3, 2Ag_2O, 6py.$$

Les phosphotungstates des séries 12 et 11 sont connus :
$1/2P_2O_5, 12WO_3, 1\ 1/2Ag_2O, 7py$ et $1/2P_2O_5, 11WO_3\ 3\ 1/2Ag_2O, 9py$,
ainsi que ceux des séries 9 et 8 1/2 ; il apparaît toutefois que le pre-

(1) Les tungstates d'argent sont eux-mêmes insolubles en milieu neutre, non ammoniacal ($W_4O_{13}Ag_2$) (72). *Traité de Pascal*, **11**, 135 et s. (Zettnov, Smith-Bradbury, Scheiller, Gonzales).

mier est en fait légèrement hydrolysé, et impurifié par du sel de la série 8 1/2 (Souchay) (8).

Phosphotungstate de mercure. — Les phosphotungstates de mercure-éthylènediamine se présentent comme des mélanges où prédominent les sels de séries 11 et 10 1/2 dans d'assez larges limites de *p*H (5 à 7). Préparés en milieu tamponné, leur constitution répond sensiblement à la formule $1/2P_2O_5$, 10 1/2WO_3, 1 1/2HgO, 3en, mais varie en fonction des proportions relatives des réactifs mis en œuvre ; obtenus à chaud, ils renferment davantage de mercure, par exemple : $1/2P_2O_5$, 10WO_3, 2,5HgO, 3en, et la co-précipitation du tungstate mercurique peut être mise en cause.

Tableau X

*p*H$_i$	WO_3/P_2O_5	WO_3/Hg	WO_3/en	Constitution	*p*H$_f$
5	35,8	16,6	12,9	$1/2P_2O_5$, 11WO_3, 0,8HgO, 3,3en.	5
6	35,9	12,8	12,9	$1/2P_2O_5$, 11WO_3, 1HgO, 3,3en.	5,1
6,5	35,7	11,1	13	$1/2P_2O_5$, 11WO_3, 1,1HgO, 3,3en.	5,5
7	35,7	9,4	12,6	$1/2P_2O_5$, 11WO_3, 1,4HgO, 3,3en.	5,8
7,5	35,5	9,3	12,6	$1/2P_2O_5$, 11WO_3, 1,4HgO, 3,4en.	5,8
7,7	34,5	8,7	12,2	$1/2P_2O_5$, 10 1/2, WO_3, 1,4HgO, 3,3en.	6
8	34,2	7,5	12,0	$1/2P_2O_5$, 10 1/2, WO_3, 1,6HgO, 3,4en.	6,2
8,5	32,5	3,9	7,8	$1/2P_2O_5$, 10WO_3, 3HgO, 5en.	6,8

La constitution de ces complexes en fonction du *p*H est résumée tableau X.

Les phosphotungstates de mercure-pyridinés, dont l'étude analytique est rendue difficile par leur état colloïdal, présentent des constitutions analogues, par exemple $1/2P_2O_5$, 11WO_3, 1,5HgO, 3,5py.

Phosphotungstates de nickel-éthylènediamine (1). — Les précipités présentent, en milieu légèrement acide, une teneur en tungstène fortement augmentée par rapport au taux de phosphore, les rapports WO_3/P_2O_5 dépassent la valeur 39,1, caractéristique de la série 12. Dans leur constitution, interviennent évidemment les paratungstates insolubles. Les phosphotungstates vert pâle sont obtenus à *p*H supérieur à la neutralité (tableau XI), et se présentent comme des mélanges des produits de l'hydrolyse de l'acide phospho-12-tungstique, dont le sel normal $[P(W_2O_7)_6H_4]_2(Nien_2)_3$ n'est pas obtenu : par rapport à ce dernier, tous les complexes préparés présentent un

(1) Le phosphotungstate de nickel-pyridine ne se forme pas ; il en est de même du sel de cobalt.

degré de basicité supérieur, résultant très vraisemblablement à la fois de la formation de phosphotungstates hydrolysés et de paratungstates du métal.

Tableau XI

pH_i	WO_3/P_2O_5	WO_3/Ni	WO_3/en	Constitution	pH_f
6,5	49	24	11	$1/2P_2O_5$, $15WO_3$, 2,5NiO, 5en.	6,3
7	39,1	23,5	9,3	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, 2NiO, 5en.	6,4
7,5	34,1	20,5	8,1	$1/2P_2O_5$, $10\ 1/2WO_3$, 2NiO, 5en.	6,5
8	32,7	20	6,5	$1/2P_2O_5$, $10WO_3$, 2NiO, 6en.	6,6
8,3	31,2	19,1	7,3	$1/2P_2O_5$, $9\ 1/2WO_3$, 2NiO, 5en.	6,8
8,5	29,3	17,4	7	$1/2P_2O_5$, $9WO_3$, 2,5NiO, 5en.	7

Phosphotungstates de cobalt-éthylènediamine. — Ces composés, étudiés en fonction du *p*H prêtent aux mêmes remarques que les complexes de nickel.

Bien qu'un précipité de compositions :

$$1/2P_2O_5,\ 12WO_3,\ 0{,}75Co_2O_3,\ 4\ 1/2en,$$

sel du cation amminé normal $(Coen_3)^{+++}$ ait été obtenu de *p*H 5 à 7,5 (1), l'hydrolyse de l'acide phospho-12-tungstique se produit avec l'accroissement du *p*H, en même temps qu'augmente la basicité (tableau XII). Les termes obtenus en milieu acide (*p*H 5 à 7) présentent un enrichissement en WO_3, que l'on peut rattacher à la formation de paratungstates et de ψ-métatungstates (73).

Le composé hexabasique :

$$1/2P_2O_5,\ 12WO_3(Coen)_2 \text{ ou } [P(W_2O_7)_6H](Coen_3)_2$$

est décrit par Spacu-Nicolaescu (1) qui l'ont obtenu, non à l'aide de solutions de cobalt et de la base, mais au moyen du chlorure de cobalt-III-triéthylènediamine. Préparé selon la technique indiquée par les auteurs, le composé en question a présenté dans nos essais la constitution d'un sel complexe non de l'acide phospho-12-tungstique, mais bien des produits d'hydrolyse de ce dernier (2), le radical phospho-

(1) Il s'agit d'essais dans lesquels le rapport des réactifs mis en œuvre correspondent au rapport Co/en = 1/3. Dans tous les essais relatés, l'oxydation de $Co{+}{+} \rightarrow Co{+}{+}{+}$ a toujours été réalisée pour tenir compte de la trivalence du cobalt dans les essais concernés.

(2) L'alcalinité introduite par l'hydrolyse de l'acétate de potassium est suffisante pour produire la scission de l'acide silico-12-tungstique (Rosenheim Brauer-Materne (74)), *a fortiori* en est-il de même pour l'acide phosphotungstique.

tungstique répondant à la constitution P_2O_5, 21,3WO_3. La basicité élevée que mentionnent les auteurs paraît en réalité à rattacher (à *p*H voisin de la neutralité) à l'hydrolyse de l'acide phospho-12-tungstique, laquelle conduit à la précipitation des sels des séries phosphotungstiques rétrogradées de basicité exaltée, avec, conjointement, celle de paratungstates cobaltiques, à *p*H plus acide.

Tableau XII

pH_i	WO_3/P_2O_5	WO_3/Co	WO_3/en	Constitution	pH_f
5	49,0	12	11	1/2P_2O_5, 15WO_3, 2,5Co_2O_3, 5en.	3,7
7,7	39,1	11,7	8,4	1/2P_2O_5, 12WO_3, 2Co_2O_3, 1/2en.	5,5
8	39,1	11,6	8,4	1/2P_2O_5, 12WO_3, 2Co_2O_3, 5 1/2en.	6
8,5	32,6	9,8	7,1	1/2P_2O_5, 10WO_3, 2Co_2O_3, 3 1/2en.	6,7
9	29,7	8,8	5,5	1/2P_2O_5, 9WO_3, 2Co_2O_3, 6en.	7,2

Phosphotungstates de chrome-éthylènediamine (1). — Le complexe $[P(W_2O_7)_6H]Cren_3)_2$, obtenu par Spacu-Nicolaescu (1), par précipitation, en milieu tamponné à l'acétate de sodium, du chlorure de chromi-triéthylènediamine $Cren_3Cl_3$ au moyen de l'acide phosphotungstique, prête aux mêmes observations que le sel cobaltique. Le sel de chromi-ammine, préparé selon la technique des auteurs, a conduit à un composé dont la formule en P_2O_5, 21,4WO_3, met en évidence l'hydrolyse de l'acide phosphotungstique initial, tout comme dans le cas du sel cobaltique homologue.

La constitution du précipité varie également en fonction du *p*H et l'on observe, ainsi qu'il a été montré pour les sels de nickel et de cobalt, des rapports WO_3/P_2O_5 supérieurs à ceux de la série 12 (2); en milieu tamponné par l'acétate de sodium, on a obtenu un précipité dont la composition est sensiblement :

$$P_2O_5,\ 11\ 1/2WO_3,\ 2Cr_2O_3,\ 5en.$$

Les phosphotungstates de chrome-éthylènediamine se présentent ainsi comme des mélanges de sels résultant de l'hydrolyse alcaline de l'acide phosphotungstique ; le sel normal $[P(W_2O_7)_6H_4](Cren_3)$ n'a pas été observé.

Précipités cadmiques et zinciques. — Les complexes de ces métaux et de l'éthylènediamine forment des précipités dont la consti-

(1) Les phosphotungstates de chrome-pyridine ne précipitent pas.
(2) Par exemple : 1/2P_2O_5, 12 1/2WO_3, 1,5Cr_2O_3, 3en.

tution dépend des quantités de réactifs mises en œuvre, et d'autant plus riches en métal que l'on en a introduit proportionnellement davantage en essai.

La composition des précipités est la suivante :

$1/2P_2O_5$, 11 $1/2WO_3$, 2 $1/2ZnO$, 4en ; $WO_3/P_2O_5 = 37,5$;
$WO_3/Zn = 16,3$; $WO_3/en = 11$
$1/2P_2O_5$, 11 $1/2WO_3$, 2 $1/2CdO$, 4en ; $WO_3/P_2O_5 = 37,6$;
$WO_3/Cd = 10$; $WO_3/en = 11,2$
(sel normal) $1/2P_2O_5$, $12WO_3$, 1 $1/2ZnO$, 3en ; ou $[P(W_2O_7)_6H]_2\ (Znen_2)_3$.

Ces substances se présentent, ainsi que les précédentes, comme des mélanges phosphotungstiques hydrolysés de l'ammine métallique et de la base. Des paratungstates de cadmium et de zinc sont d'ailleurs connus, et la teneur élevée en métal des précipités permet de supposer leur formation (1).

Phosphotungstates de bismuth-thiourée. — L'acide phosphotungstique précipite en milieu acide l'ion bismuth-III en présence de thiourée, sous la forme d'un précipité brun clair, microcristallin.

La constitution du précipité est sous la dépendance des quantités relatives de réactifs mises en jeu, savoir de l'acidité du milieu, et de la concentration en bismuth.

En milieux d'acidités indiquées par le tableau XIII, la formule du complexe reste pratiquement constante pour une acidité suffisante, mais si cette dernière vient à diminuer, la quantité de bismuth combiné dans le précipité diminue nettement, en même temps que commence la décomposition hydrolytique de l'hétéropolyacide.

Tableau XIII

Acidiié	WO_3/P_2O_5	WO_3/B_2	Constitution
2N	39,1	13,3	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, $1/2Bi_2O_3$, 6th.
N	39	13,5	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, $1/2Bi_2O_3$, 6th.
N/2	39	13,7	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, $1/2Bi_2O_3$, 6th.
N/5	39,1	13,3	$1/2P_2O_5$, $12WO_3$, $1/2Bi_2O_3$, 6th.
N/10	37,5	14,5	$1/2P_2O_5$, 11 $1/2WO_3$, $0,4Bi_2O_3$, 5,5th.
	35,9	17	$1/2P_2O_5$, $11WO_3$, $0,3Bi_2O_3$, 5,2th.

La précipitation du bismuth est totale dans les milieux d'acidité nitrique 2N à N/5 environ, et n'est plus complète hors de ces

(1) Cf. *Traité de Pascal*, **11**, 135 et s. (Gonzales).

limites (1). En milieu d'acidité *demi-normale*, le précipité répond à la formule P_2O_5, $24WO_3$, Bi_2O_3, 12th. Cette substance est d'obtention aisée, et correspond au sel bismuthique normal qui aurait pour formule $[P(W_2O_7)_6H_4]Bi$.

L'étude pondérale de la précipitation du bismuth par le protocole ci-dessus mentionné, montre que, vis-à-vis de la constitution écrite, le précipité est enrichi par une coprécipitation du phosphotungstate de la base lorsque la dose *bismuth* mise en œuvre vient à diminuer, et cela d'autant plus que la dose de bismuth est moindre.

En milieu nitrique N/2, au contraire, la constitution est très constante en fonction de la dose de bismuth et correspond à la formule écrite ci-dessus (2).

En milieu moins acide (N/4 à N/5) le précipité contient une proportion plus élevée de bismuth, la composition des précipités répondant à la formule :

$$P_2O_5,\ 24WO_3,\ 1\ 1/2Bi_2O_3,\ 9th \text{ ou } [P(W_2O_7)_6H_4]_2(Bith)_3 \ (3).$$

En milieu peu acide, la proportion de bismuth combiné est encore augmentée, et l'on a obtenu une substance dont la formule se rapproche de P_2O_5, $24WO_3$, $2Bi_2O_3$, 12th (4).

L'augmentation de la teneur en bismuth des précipités en milieu peu acide peut, sans doute, être rattachée aux formes tautomères telles que $HN=C\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ de la thiourée qui se manifesteraient dans de tels milieux, et dont l'acidité propre tendrait à combiner des atomes de métal. L'acidité des milieux en cause (N/4 à N/5) reste d'ailleurs trop élevée pour qu'il y ait hydrolyse de l'acide phosphotungstique, de sorte que l'hypothèse d'une coprécipitation de tungstate Bi_2O_3, $11WO_3$

---

(1) A des volumes variables d'une solution de nitrate de bismuth (1 g./l., dont 1 cm³ = 0 408133 mg. Bi), sont ajoutés 5 cm³ de solution de nitrate de sodium (7 g./l.) et 5 cm³ de solution de thiourée (50 g./l.). Dans cette solution du complexe bismuthique jaune, est versé le mélange suivant : 5 cm³ de solution d'acide phosphotungstique à 15 g./l., le volume nécessaire d'acide nitrique destiné à amener l'acidité du milieu à valeur cherchée, et les eaux de lavage pour compléter à 50 cm³ le volume total. On filtre sur creuset, lave rapidement à l'eau, sèche à 105-110° et pèse. Il est parfois nécessaire *d'amorcer* la précipitation en agitant le liquide et frottant les parois du bécher avec l'agitateur.

(2) Le composé obtenu a pour constitution :

$$WO_3 = 76{,}375\ o/o,\ P_2O_5 = 1{,}975\ o/o,\ Bi = 5{,}666\ o/o\ ;\ th = 12{,}73\ o/o,$$

soit très sensiblement la constitution déjà observée (tableau XIII) :

$$P_2O_5,\ 24WO_3,\ Bi_2O_3,\ 12th.$$

(3) Teneur en thiourée = 10 o/o.

(4) Teneur en thiourée = 13 o/o.

(Sweeney (75)) ou Bi_2O_3, $11WO_3$, $3K_2O$ (Bulke-Smith (76)) est à écarter.

En résumé, l'on conclut que le phosphotungstate de bismuth-thiourée normal a pour constitution : $[P(W_2O_7)_6H_4]_2(Bith_3)_3$, homologue du silicotungstate $[Si(W_2O_7)_6H_4](Bith_3)_2$ déjà décrit. Cette substance, qui ne se forme qu'en milieu peu acide (N/5 environ) est toutefois d'obtention difficile en quantités notables.

Lorsqu'augmente l'acidité, c'est un mélange de ce composé et du phosphotungstate de la base qui se forme, si bien qu'en milieu d'acidité favorable (N/2), l'on observe la constitution P_2O_5, $24WO_3$, Bi_2O_3, 12th. Cette substance est d'obtention aisée et correspond au sel bismuthique normal $[P(W_2O_7)_6H_4)]Bi$. Enfin en milieu peu acide, la composition se rapproche de la formule P_2O_5, $24WO_3$, $2Bi_2O_3$, 12th.

L'acide phospho-9-tungstique (lutéo) conduit également à un précipité complexe répondant sensiblement à la composition P_2O_5, $18WO_3$, Bi_2O_3, 12th (1).

Sa constitution varie peu en fonction de la quantité de bismuth mise en œuvre, mais une acidité nitrique, même faible, s'oppose à la précipitation totale du bismuth.

Phosphotungstates d'étain-hexaméthylènetétramine. — L'ion stannique, en milieu légèrement acide (*p*H 1 à 3), et en présence d'hexaméthylènetétramine, donne avec l'acide phosphotungstique un précipité blanc ; obtenu par le mode opératoire déjà décrit à propos du silicotungstate, il répond sensiblement à la formule : P_2O_4, $24WO_3$, $8SnO_2$, 8 hex. (2).

Le précipité que donne l'acide phospho-18-tungstique dans les mêmes conditions répond à la constitution :

$$P_2O_5,\ 17{,}8WO_3,\ 5{,}3SnO_2,\ 10\ \text{hex.}\ (3).$$

Il se présente donc comme un mélange, où l'on peut supposer, par analogie avec les formules des silico- et phosphotungstates déjà écrites, qu'existerait la substance de formule P_2O_5, $18WO_3$, $8SnO_2$, 8 hexam. souillée du phosphotungstate de la base.

---

(1) A 0,05 g. de nitrate de bismuth, on ajoute 0,5 g. de nitrate de sodium et 2,5 g. de thiourée, puis une solution de 0,75 g. d'acide phospho-9-tungstique et de l'eau pour compléter à 100 cm³ environ. Composition du précipité :

$$P_2O_5 = 2{,}456\ \text{o/o},\ WO_3 = 66{,}3\ \text{o/o},\ Bi = 7{,}3\ \text{o/o},$$

soit à la formule P_2O_5, $16{,}5WO_3$, Bi_2O_3, 11,1th ; l'acide phospho-9-tungstique, que nous avions préparé accusant en réalité à l'analyse la formule P_2O_5, $16{,}4WO_3$, nous concluons à la formule de principe écrite ci-dessus.

(2) Composition obtenue :

$$P_2O_5 = 1{,}53\ \text{o/o};\ WO_3 = 59{,}7\ \text{o/o};\ Sn = 10\ \text{o/o};\ \text{hexam.} = 12{,}5\ \text{o/o}.$$

(3) $P_2O_5 = 1{,}82$ o/o ; $WO_3 = 53$ o/o ; $Sn = 8$ o/o ; hexam. : 18 o/o.

Une acidité notable du milieu rend incomplète la précipitation de l'étain.

En résumé, ces composés stanniques se présentent comme des mélanges du phosphotungstate de la base et du complexe stannique, d'autant plus riches en la première substance que la dose de métal introduite est plus petite.

Phosphomolybdates. — La décomposition par hydrolyse alcaline de l'acide phosphomolybdique ayant lieu dès une valeur de *p*H inférieure à celle de l'acide phosphotungstique, les phosphomolybdates amminés métalliques portent, plus encore que les phosphotungstates, la marque de cette scission de l'acide initial en ses sels des séries dégradées et en ses éléments constitutifs, phosphates et molybdates. En outre, cette hydrolyse aisée provoque la précipitation demolybdates métalliques, assez souvent insolubles en effet,et le taux en P_2O des précipités s'en trouve alors abaissé.

Aussi, l'acide phosphomolybdique conduit-il, dans les conditions d'acidité où il est décomposé, à des précipités où les rapports P_2O_5/MoO_3 peuvent être très variables et dont la composition diffère totalement selon leurs conditions d'obtention.

Phosphomolybdates cuivriques. — Ils sont fréquemment colloïdaux, principalement lorsque l'on opère à l'ébullition ; leur composition est très différente selon les quantités de réactifs mises en œuvre, les teneurs en cuivre et en éthylènediamine augmentant lorsque les doses de ces éléments en réaction croissent par rapport à celle de l'acide.

La décomposition de l'acide phosphomolybdique en fonction de l'acidité est très nette ; les précipités se présentent comme des mélanges du sel du radical $(Cuen_2)^{++}$ et du sel de l'amine (tableau XIV). A *p*H 5 à 4, les rapports MoO_3/P_2O_5 vont en augmentant, preuve de la formation du molybdate cuivrique insoluble (1).

Tableau XIV

*p*H$_i$	MoO_3/P_2O_5	MoO_3/Cu	MoO_3/en	Constitution	*p*H$_f$
4	43	32	11	1/2P_2O_5, 21MoO_3, 1 1/2CuO, 4 1/2en.	4,2
4,5	28	19,5	7,6	1/2P_2O_5, 14MO_3, 1 1/2CuO, 4 1/2en.	4,3
5	26	17	7,5	1/2P_2O_5, 13MO_3, 1,8CuO, 4 1/2en.	4,5
5,5	18,8	8,5	4,8	1/2P_2O_5, 9 1/2MoO_3, 2 1/2CuO, 5en.	5
6	13	7,5	3,1	1/2P_2O_5, 6 1/2MoO_3, 2CuO, 3,2en.	5,6
6,5	5,8	4,9	4	1/2P_2O_5, 3MoO_3. 1,3CuO, 2,2en.	5,8

(1) Les composés basiques 4CuO, $3MoO_3$ et $[Cu(MoO_4)_6H_6]^{IV-}$ (ce dernier obtenu à partir du paramolybdate alcalin) ont été décrits (77) (43). Cf. *Traité de Pascal*, 11 (61 et s.) (Struve).

La *pyridine* donne des précipités cuivriques complexes analogues à ceux de l'éthylènediamine, dont la composition est toutefois moins variable ; ainsi dans la plage de *p*H 3 à 6, le précipité obtenu répond d'une manière sensiblement constante à la formule : $1/2P_2O_5$, $11MoO_3$, 3CuO, 10py. A *p*H 6 à 7, l'hétéropolyacide étant hydrolysé, ce sont des mélanges issus de cette décomposition qui précipitent.

Phosphomolybdates argentiques. — Les précipités sont des mélanges où entre le molybdate d'argent (1) ; on a obtenu par exemple en milieu tamponné par l'acétate de sodium (*p*H 6 environ), un précipité de composition moyenne :

$$P_2O_5,\ 38MoO_3,\ 6{,}2Ag_2O,\ 10{,}5en.$$

Il s'ensuit que les complexes obtenus sont d'autant plus riches en argent que le milieu d'où ils sont précipités est de *p*H plus élevé (tableau XV).

Tableau XV

*p*H$_i$	MO_3/P_2O_5	MoO_3/Ag	MoO_3/en	Constitution	*p*H$_f$
3	20,5	6,3	8,5	$1/2P_2O_5$, $10MoO_3$, $1{,}1Ag_2O$, 2,9en.	4,35
4	23,7	5,7	9	$1/2P_2O_5$, $11MoO_3$, $1{,}3Ag_2O$, 3en	4,5
5	24,8	4,9	8,7	$1/2P_2O_5$, $12MoO_3$, $1{,}7Ag_2O$, 3,4en.	5
6	25	3,4	7,4	$1/2P_2O_5$. $12MoO_3$, $2{,}5Ag_2O$, 4en.	7
			MoO_3/py		
4	25,3	2,8	2,2	$1/2P_2O_5$, $12{,}5MoO_3$, $3Ag_2O$, 11py.	4,7
4,5	24,7	2,7	2,5	$1/2P_2O_5$, $12{,}2MoO_3$, $3Ag_2O$, 10py.	5,2
5	23	2,5	1,8	$1/2P_2O_5$. $11{,}3MoO_3$, $3Ag_2O$, 11py.	5
6	22,7	2,2	1,8	$1/2P_2O_5$. $11{,}2MoO_3$, $3Ag_2O$, 10,5py.	5,7

Quelques autres complexes phosphomolybdiques. — Le tableau XVI indique quelques constitutions de précipités obtenus avec différents ions métalliques (2).

Le sel cobaltique observé est entièrement différent de celui que décrivent Spacu-Nicolaescu (1), qui l'ont préparé, en milieu tamponné par l'acétate de sodium, à l'aide du chlorure de cobalt-III-triéthylènediamine, et auquel ils attribuent la formule :

$$[P(Mo_2O_7)_6][Coen_3]_2,\ (Coen_3)Cl_2.$$

(1) Le molybdate d'argent (Svanberg, Struve et Smith-Bradbury) est un précipité blanc jaunâtre. Sa très faible solubilité permet le dosage de l'acide molybdique sous cette forme (McCay (78)) (*Traité de Pascal*, 11, 61 et s.).

(2) Précipités obtenus en milieu tamponné par l'acétate de sodium, et étudiés selon la méthode générale ; les complexes du bismuth et de l'étain ont été préparés et analysés selon les procédés déjà décrits ci-dessus.

Le composé ainsi écrit, sel heptabasique de l'acide phospho-12-molybdique a pour rapports : $12MoO_3/Co_3 = 9,76$ et $12MoO_3/9en = 3,2$.

La composition observée sur un précipité obtenu en opérant en tous points selon les indications des auteurs, est : $MoO_3/P_2O_5 = 21,9$, correspondant à une composition de la forme : P_2O_5, $21,6MoO_3$. Ces chiffres portent à des conclusions identiques à celles qui ont été émises à l'égard des phosphotungstates de cobalt et de chrome : le composé obtenu, en milieu tamponné, est hydrolysé, et c'est un mélange résultant de la décomposition hydrolytique de l'hétéropolyacide, qui précipite.

Tableau XVI

Métal	Base	MoO_3/P_2O_5	MoO_3/Met	MoO_3/Base	Constitution
Ni	en	33	22	6,4	$1/2\ P_2O_5$, $16MoO_3$, $2NiO$, 6en.
Hg	en	22,2	3,8	9,4	$1/2\ P_2O_5$, $11MoO_3$, $2HgO$, 2,5 en.
Hg	py	24,6	4,1	3	$1/2\ P_2O_5$, $11,7MoO_3$, $2HgO$, 7py.
Cd	en	17	19	6,3	$1/2\ P_2O_5$, $8,4MoO_3$, $0,6CdO$, 3,2en,
Zn	en	10,13	27	6,3	$1/2\ P_2O_5$, $5MoO_3$, $0,4ZnO$, 1,8en.
Co	en	32,7	26	7,8	$1/2\ P_2O_5$, $16MoO_3$, $0,8Co_2O_3$, 5en.
Cr	en	52,4	15	8,7	$1/2\ P_2O_5$, $25MoO_3$, $2,5Cr_2O_3$, 7en.
Bi	Pyr	22,3	4,1	4,1	$1/2\ P_2O_5$, $11MoO_3$, $0,9Bi_2O_3$, 16pyr.
Bi	Ant	22,3	4,1	4,8	$1/2\ P_2O_5$, $11MoO_3$ $0,9Bi_2O_3$, 17ant.
Sn	Hex	20,6	4	2,4	$1/2\ P_2O_5$, $10,2MoO_3$, $3,1SnO_2$, 4hex.

Les complexes bismuthiques d'antipyrine ou de pyramidon se présentent comme de simples mélanges où prédomine le sel de la base. Quant au complexe stannique, il peut être interprété comme un mélange d'un phosphomolybdate homologue des phospho ou silicotungstates correspondants à $4SnO_2$ et $4(CH_2)_6N_4$, surchargé du phosphomolybdate de la base (1).

Etant donné les conditions dans lesquelles ces complexes sont obtenus, conditions telles que le *p*H est très généralement compris dans la zone de décomposition de l'acide phosphomolybdique, les teneurs élevées observées en molybdène et en métal (Co, Ni, Cr par exemple), sont à rattacher à la précipitation de molybdates des ions métalliques. La forme paramolybdique en particulier, résultant des transformations de l'acide molybdique en milieu peu acide, précipite différents ions métalliques sous la forme de sels doubles peu solubles, tels que :

Cr_2O_3, $12MoO_3$, $4K_2O$, ou $[Cr(MoO_4)_6H_5]^{IV-}$ (2)

(1) Le composé $[Sn(Mo_2O_7)_6]^{VIII-}$ de Rosenheim-Pieck-Pinsker (43) peut se produire à partir du paramolybdate. Il en est de même du molybdate bismuthique du type $(MoO_4)_2BiNH_4$ que forme le paramolybdate d'ammonium (79).

(2) Hall (80), Rosenheim-Schwer (81), Rosenheim-Keller (84).

pour le chrome ;

$$Ni_2O_3, 13MoO_3, 4(NH_4)_2O \quad \text{ou} \quad [Ni(Mo_2O_7)_6]\,[(NH_4)_2Ni]_4 \ (^1)$$

et les sels de paramolybdate : $[Ni(MoO_4)_6H_4]^{VI-}$ (2), du nickel, et : $[Co(MoO_4)_6H_6]^{---}$ du cobalt ; à citer enfin le molybdate de zinc MoO_4Zn (3).

IV. — Conclusions

Les sels complexes des hétéropolyacides et des cations amminés métalliques se forment le plus souvent en milieu légèrement acide. L'hétéropolyacide est rétrogradé selon sa tendance propre à l'hydrolyse : les précipités sont dès lors constitués par des mélanges où intervient le sel de l'hétéropolyacide de la série 12, lorsqu'il n'est pas hydrolysé (cas de l'acide silicotungstique), et, dans le cas contraire, par les produits de scission de l'hétéropolyacide (acide phosphotungstique et surtout phosphomolybdique). Le précipité peut contenir alors les tungstates et molybdates des métaux lourds, les formes paratungstiques et paramolybdiques donnant, en particulier, de nombreux précipités insolubles avec les ions métalliques.

La constitution des précipités présente une basicité supérieure à celle de l'acide initial lorsqu'est intervenue l'hydrolyse de celui-ci, et le nombre des substitutions va en croissant lorsque le *p*H lui-même augmente.

Ces faits ne sont pas une preuve en faveur des degrés d'acidité élevés des acides silico-12, ou phospho-12-tungstiques et molybdiques, les basicités anormalement élevées étant toujours liées à l'hydrolyse de l'hétéropolyacide.

Lorsque les sels complexes se forment en milieu d'acidité supérieure au seuil d'hydrolyse de l'hétéropolyacide, la constitution des précipités obtenus répond à la série 12 : tels sont les phosphotungstates de bismuth-thiourée et les complexes stanniques.

De telles conditions sont favorables aux applications analytiques. De ce point de vue, l'acide silicotungstique, plus stable, est à employer de préférence.

---

(1) Zambonini-Caglioti (82).

(2) Barbieri (77).

(3) Rosenheim-Pieck-Pinsker (43) ; Friedheim-Keller (83) Cf. *Traité de Pascal*, 11, 61 et s.

CHAPITRE II

SÉPARATIONS ANALYTIQUES PAR LES ACIDES SILICO ET PHOSPHOTUNGSTIQUES

Il a été montré, dans le précédent chapitre, que, pour plusieurs cations métalliques, la formation du sel complexe insoluble d'un hétéropolyacide et d'un cation amminé a lieu en milieu légèrement acide, au voisinage de la neutralité.

En vue des applications analytiques, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles il est possible de séparer la base d'une part, l'ion métallique d'autre part, et cela de manière suffisamment complète.

Certes, beaucoup de bases aminées sont précipitées (selon les données de la littérature) dans des conditions d'acidité diverses, le plus souvent beaucoup plus acides que celles dans lesquelles a été obtenue la formation des sels amminés métalliques. Mais ces dernières conditions sont-elles compatibles analytiquement avec la précipitation totale de la base, ou du cation métallique, en une seule opération ? La réponse à cette question n'est pas immédiate.

D'une part, en effet, les premiers essais d'élimination de l'éthylènediamine par les acides silico et phosphotungstiques (1) ont montré qu'il subsiste toujours au moins une petite quantité de la base aminée en solution.

Pourtant, d'autre part, de très nombreuses techniques proposent des méthodes de dosage des bases aminées par précipitation au moyen des acides silico et phosphotungstiques.

Le fait apparemment aberrant observé avec l'éthylènediamine méritait d'être contrôlé par comparaison avec les autres bases (2), auxquelles le mode de dosage relaté est appliqué.

---

(1) En vue de l'étude de la méthode de microdosage volumétrique du cuivre (Chap. V).

(2) Pour quelques-unes de ces bases aminées, il est vrai, les modes de dosage décrits font appel à des coefficients empiriques, destinés à remédier à une insuffisante connaissance des phénomènes, notamment quant à la constitution du précipité (ce qui influe seulement sur le coefficient de calcul servant à exprimer le poids de base à l'aide du poids du sel insoluble obtenu), et aussi quant aux conditions mêmes de la précipitation et à son caractère plus ou moins total, selon l'acidité du milieu.

L'étude de la précipitation des bases aminées par les hétéropolyacides, commencée à propos de l'éthylènediamine, a été, en conséquence, étendue à quelques autres bases ; ainsi ont été établies les conditions dans lesquelles les bases aminées sont précipitées aussi totalement que possible, l'influence de l'acidité du milieu étant particulièrement mise en valeur.

Les résultats acquis montrent qu'en fait l'éthylènediamine ne fait que suivre une loi commune aux bases aminées, loi selon laquelle la précipitation n'est pas absolument complète, sauf pour quelques substances de poids moléculaire élevé. Ils indiquent les conditions optimum de la précipitation des cations amminés métalliques (base et cation métallique).

Les acides silico et phosphotungstiques sont respectivement tétra et trivalents : le rapport stœchiométrique de l'acide à la base, pour les combinaisons d'un très grand nombre de substances aminées, est de quatre molécules de l'amine (considérée comme monovalente) dans les silicotungstates et de trois dans les phosphotungstates.

De même, les bases présentant deux fonctions basiques de force à peu près équivalente donnent des silicotungstates à deux molécules de base. Les limites supérieures d'acidité de 8 valences pour l'acide silicotungstique et de 7 pour l'acide phosphotungstique, qui paraissent mises en évidence par les combinaisons de la guanidine, et des sels mercureux, sont, on le sait, des exceptions imputables à l'hydrolyse de l'acide de la série 12, ou du cation lui-même dans le cas du sel mercureux (1).

Les bases présentant dans leur constitution plusieurs atomes d'azote basiques donnent des sels souvent mal définis, dont la composition dépend des conditions opératoires. Celle-ci, ainsi que l'observe Souchay (84) au moyen de la méthode conductimétrique, répond assez généralement à la formule de silicotungstates à 3 ou 2 molécules de base seulement (2).

Au contraire, la plupart des sels silico et phosphotungstiques de bases aminées de poids moléculaire relativement peu élevé sont parfaitement définis et sont obtenus anhydres (ou seulement faiblement hydratés), après dessiccation à 100° ; ils ne contiennent pas d'eau d'hydratation (89).

---

(1) Chapitre premier.

(2) Bibliographies concernant la constitution des combinaisons des hétéropolyacides avec des bases aminées, et le dosage de celles-ci dans les mémoires suivants : Herzig (85) ; Spacu-Nicolaescu (1) ; Pauling (22) ; Drumont (86) ; Deshusses (87) ; G. Bertrand (88) ; Kahane (89) ; Azadian (90) ; Maillard (91) ; pour les alcaloïdes : Guillaume (92) ; Wattiez (93) ; Tanret (94) ; Castiglioni (atophan) (95) ; Hazard (96) ; Duquenois et Ellert (97) ; Bessot (98) ; Martini (99) ; North-Beal (12) ; Bertrand-Javillier (100) (101) (nicotine) ; Javillier (102) (spartéine) ; Valette (103) (cinchonine, novocaïne, ésérine) (104) ; généséine (105) ; atropine (106) ; colchicine (107) ; amines et sels d'ammonium quaternaires, Bolland (128).

La précipitation par les acides silico et phosphotungstiques, de même que par l'acide phosphomolybdique, s'applique à la diagnose micro-chimique des amines simples (méthyl et éthylamine, éthylènediamine, choline, neurine, bétaïne, etc....) et de certains alcaloïdes (128).

La précipitation par les hétéropolyacides est rarement complète par suite de la réversibilité de la réaction et de la solubilité de la combinaison envisagée ; ces deux facteurs varient d'une base aminée à l'autre. Ainsi les amines primaires ne forment en général pas de combinaisons insolubles avec l'acide silicotungstique ; celles des amines secondaires, tertiaires ou des sels d'ammonium quaternaire sont de solubilité moindre, les sels des bases secondaires étant généralement solubles à chaud ; la nature des fonctions adjacentes (hydroxyle, carboxyle) exerce une influence propre tendant à rendre les combinaisons plus solubles (North et Beal (12)). Des remarques semblables valent pour les alcaloïdes ; ainsi l'atropine, l'hyoscyamine, l'aconitine ne précipitent pas complètement par l'acide silicotungstique (Vallery (108)) (Rasmussen (109)) (Ribault (110)).

Pour ce qui est de la technique elle-même, la précipitation est faite, dans des milieux d'acidité variable selon la base azotée en cause, par simple addition de l'hétéropolyacide à la solution neutre ou acide. Ainsi, la précipitation de différentes bases est la meilleure en milieu de *p*H voisin de la neutralité : telles sont l'arginine, la créatine (*p*H 6 environ), l'histamine (*p*H 7.4 à 7,8) selon Peters (111). Cet auteur se sert d'un réactif obtenu par addition limitée de soude à l'acide phosphotungstique de manière à obtenir le *p*H 6 ; il est à remarquer qu'en opérant ainsi, l'acide phosphotungstique subit vraisemblablement un début d'hydrolyse.

La choline est précipitée par une solution au dixième de l'hétéropolyacide à la température du bain-marie (à *p*H 2,9 selon Peters (111)) ; après dépôt à froid, le précipité est recueilli, lavé rapidement, et pesé directement ou après calcination ; des lavages abondants conduiraient à des pertes dues à la solubilité du précipité (112). De même, dans le dosage de la nicotine, il est fait usage d'une solution au cinquième ou au dixième du réactif (100) (113) (114).

Dans ces derniers exemples, l'acidité du milieu relativement faible est due uniquement à l'hétéropolyacide. Pour la précipitation de nombreuses bases, il est nécessaire d'opérer en présence d'une acidité plus élevée [1]. Ainsi, le pyramidon doit être précipité en milieu chlorhydrique N/2 par l'acide silicotungstique centi-moléculaire (129) ; la caféine et la théobromine exigent une acidité voisine (3 à 4 o/o en acide chlorhydrique (88)), mais le silicotungstate obtenu ne contient que trois molécules de base et non quatre ; pour une acidité plus

[1] Kahane (89), p. 622 ; Drumont (86) ; North-Beal (acidité chlorhydrique o,6N) (12).

faible (1 o/o en ClH), la caféine précipite incomplètement (Heiduschka-Wolf (115), Maillard (91)); l'augmentation de l'acidité chlorhydrique entraîne en général la diminution du nombre de molécules de bases combinées (1). L'acide phosphotungstique ne donne le sel tribasique que si l'acidité du milieu est faible (Heiduschka et Wolf (115)). Au delà d'une certaine limite d'acidité, la précipitation ne se fait plus, le précipité se trouvant redissous (2).

Dans la précipitation de l'aconitine, de la brucine, par l'acide silicotungstique, la proportion de base combinée diminue lorsque la quantité d'acide silicotungstique mise en œuvre augmente, d'où l'emploi d'un facteur empirique (3).

La température du milieu au sein duquel est faite la précipitation influe sur la composition du précipité, la teneur en base combinée tendant à augmenter lorsque l'on opère à l'ébullition.

Résultats expérimentaux. — Du point de vue pratique, les faits rappelés font apparaître que la précipitation de la base par l'hétéropolyacide est plus ou moins complète, selon l'acidité du milieu. C'est sur l'influence de ce facteur qu'a porté l'étude ci-après (4).

Les résultats résumés par les courbes sont exprimés par la quantité de base non précipitée (en fraction de gramme) pour 1 g. de base mise initialement en œuvre (coefficient de perte) (5).

---

(1) Pour l'aconitine : Ribaut (110), strychnine ; colchicine (115) (116) (117); Mascré (118) (lobéline); Valette (cocaïne) (103); Janot et Faudemay (hordénine) (116); Maillard (91).

(2) Le mode opératoire utilisé en vue des lavages présente une importance considérable, vu la possibilité de décomposition du précipité par hydrolyse (Maillard (91)).

(3) Aconitine (119) (108), ergotinine (120), lobéline (118), strychnine (121), antipyrine, pyramidon (102), spartéine (102) ; quinine (122).

(4) *Protocole des essais.* — Le « réactif » silico ou phosphotungstique employé est une solution de l'acide 100 g./l., préalablement « neutralisé » par la soude (en présence de rouge de méthyle, *p*H 3 à 4), ou mieux de rouge de phénol (*p*H 2).

A 25 cm³ de la solution N/20 de la base, on ajoute dans chaque essai les volumes de réactifs nécessaires pour l'obtention de l'acidité désirée (réactif de précipitation, solution de l'hétéropolyacide à 100 g./l, solution de soude N/5). On porte à l'ébullition et laisse déposer à froid ; on mesure le *p*H puis on filtre et lave à l'eau ou, si celle-ci dissout du précipité, au moyen d'une solution diluée de l'hétéropolyacide ou du réactif neutre; dans le cas où le précipité s'hydrolyse par les lavages, on complète à volume donné le liquide contenant le précipité ; une partie aliquote du filtrat est recueillie. Le liquide filtré est kjeldahlisé et l'on dose l'azote de l'amine ayant échappé à la précipitation par la méthode classique de Parnas-Wagner.

(5) Données bibliographiques : Ethylamine (123) ; Pyridine, Singlinger et Mach (114) ; North et Deal signalent la solubilité du silicotungstate en milieu chlorhydrique (12) ; Hexaméthylènetétramine : Rosenthaler-Ungerer (124) ; Antipyrine (102) ; Triéthanolamine $P(W_2O_7)_6H_7N(C_2H_4OH)_3$; Tettamanzi (125) (126) ; Drevon (127) ; Ethylènediamine $Si(W_2O_7)_6H_4en2.7H_2O$; Bolland (128); Spacu-Nicolaescu (1) ; Choline : $12WO_3$, $SiO_4[(CH_3)_3NC_2H_4OH]_4$ et $12WO_3.PO_4[(CH_3)_3NC_2H_4OH]_3$; Lematte, Boinot, E. et M. Kahane (112).

L'urée, la thiourée précipitent avec l'acide phosphotungstique, en milieu d'acidité relativement élevée, mais toutefois très partiellement. Ainsi, en milieu normal, le coefficient trouvé pour l'urée est de 0,9.

Quelques essais ont porté sur des alcaloïdes (1).

La brucine donne des poids du précipité du phosphotungtate de la base allant en croissant de *p*H 6,4 à l'acidité 4N, sans passer par un maximum (La brucine ne semble pas donner de combinaison définie, en particulier avec l'acide silicotungstique (Maillard (91)).

La cinchonine, au contraire, donne un précipité de poids maximum pour une acidité N/2 à N pour l'acide phosphotungstique ; le maximum correspond à une acidité N/10 environ pour l'acide silicotungstique.

La novocaïne présente son maximum de précipitation par l'acide silicotungstique pour une acidité N/2 ; le poids reste sensiblement constant dans la plage N/10 à 1,25 N, correspondant à une perte de 0,03 g. de base environ, par gramme de prise d'essai. Avec l'acide phosphotungstique, le maximum, beaucoup plus aigu d'ailleurs que dans le précédent cas, se place à une acidité N/2, la perte étant alors de 0,05 g. environ par gramme de prise d'essai.

La pantocaïne, précipitée par l'acide silicotungstique, présente son maximum aux acidités N/2 à 1,25 N, correspondant à un coefficient de perte de 0,05 g. environ.

Ainsi, dans la précipitation par les acides silico ou phosphotungstiques des bases aminées simples envisagées, et dans celle des quelques alcaloïdes pris en exemple, la séparation de ces substances n'a jamais été totale.

L'acidité du milieu exerce une influence considérable sur le degré de la précipitation ; il existe en général un optimum d'acidité variable pour chaque base, et se plaçant généralement entre *p*H 3 et *p*H 1, pour les bases simples. Cet optimum paraît d'autant moins marqué, et l'acidité semble avoir une influence d'autant moins importante, que le poids moléculaire est plus grand. Mais cette remarque, valable dans une même série d'homologues (méthyl, éthylamine) doit être corrigée si on l'applique d'une série à une autre, comme en fait foi l'exemple de la triéthanolamine (2) : dans ce cas, les fonctions alcool paraissent avoir un rôle particulier. L'éthylènediamine, d'autre part, présente une courbe de précipitation par l'acide silicotungstique, telle que l'optimum est voisin de la neutralité (*p*H 5 à 6,5).

Dans une même série, tout au moins, le coefficient de perte à l'optimum d'acidité est d'autant plus faible que le poids moléculaire est plus élevé.

---

(1) Dans ces essais, le précipité est pesé après dessiccation.

(2) La solubilité du silicotungstate de la triéthanolamine est mentionnée en particulier par Drevon (127).

Les exemples pris parmi les alcaloïdes tendent à faire apparaître que le maximum de précipitation se déplacerait vers des acidités plus élevées lorsque le poids moléculaire augmente. Une augmentation exagérée de l'acidité entraîne le plus souvent la redissolution du précipité.

Ces conclusions ne doivent être admises qu'en toute première approximation, le nombre des fonctions aminées et les autres groupements fonctionnels de la molécule ayant une influence certaine ; il est en outre évident que, pour que ces rapprochements aient quelque valeur, les conditions opératoires (températures, temps de précipitations, dilution, etc.) doivent être les mêmes ou voisines dans les essais comparatifs.

Il subsiste toutefois que, dans les meilleures conditions, la précipitation n'a jamais été absolument totale. Sans doute, les alcaloïdes peuvent-ils être précipités d'une manière pratiquement complète par l'acide silicotungstique ; mais il apparaît bien que ces cas sont des extrêmes favorables, rencontrés surtout parmi les alcaloïdes naturels (91) (100).

A mentionner que dans certains cas la précipitation peut être améliorée par l'emploi de milieux particuliers : ainsi, à *p*H 6,5 à 5.5, dans un milieu contenant un tiers de son volume d'alcool, l'éthylène-diamine précipite d'une manière pratiquement complète.

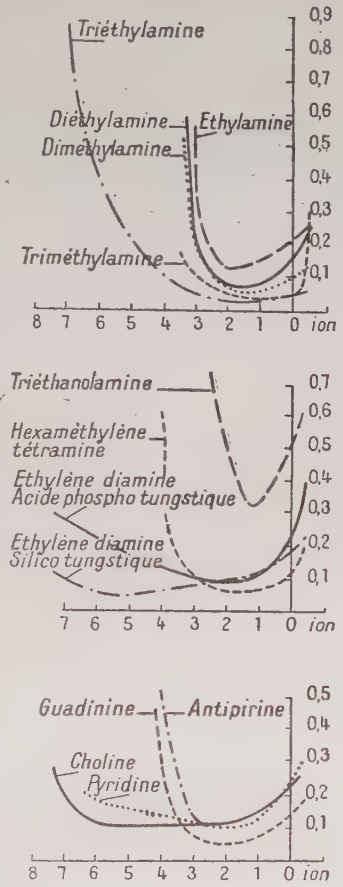

Fig. 1.

Séparation des ammines métalliques. — S'il existe dans la solution de l'amine des ions métalliques envisagés dans le précédent chapitre (1) susceptibles de donner les sels complexes de l'hétéropolyacide et de l'ammine métallique, ce cation est-il entièrement précipité, et peut-on faire fond sur un mode de séparation de la base et du métal reposant sur ce principe ?

(1) Chapitre premier.

En vue de la mise au point des méthodes de microdosages volumétriques projetées, la précipitation de l'amine et de l'ion métallique en présence l'un de l'autre ont été étudiées, dans les conditions mêmes de ces dosages (1).

L'éthylènediamine, qui précipite plus complètement par l'acide silicotungstique que par l'acide phosphotungstique, présente un optimum vers *p*H 6 dans la précipitation par le premier, et ce *p*H est également favorable à la formation des silicotungstates amminés métalliques. Dans le cas des sels cuivriques, pour lesquels le phénomène a été observé tout d'abord (2), et dans celui des sels mercuriques (3) il apparaît (tableau) que la séparation de l'éthylènediamine, si elle n'est pas absolument totale, l'est cependant pratiquement pour que les traces en subsistant ne soient pas susceptibles de nuire au titrage oxydimétrique ultérieur. Il est d'ailleurs possible de penser que la petite quantité de base restant en solution correspond à la solubilité du silicotungstate de la base, et qu'une meilleure séparation ne paraît pas possible. Le cuivre est totalement éliminé ; on observe qu'une partie seulement du mercure est séparée dans le précipité.

TABLEAU

Cu cm³	en mg.	Cu dosé mg.	en dosé mg.	Hg cm³	Hg mg.	Hg dosé mg.	en dosé mg.
0	0	»	1,1	0	2	»	1,4
5	3,18	0	1,1	1	2,5	0	1,6
10	6,36	tr.	1,3	2	5,5	3,5	1,7
15	9,54	1,5	1,4	3	7,4	4,7	1,9
20	12,72	2,1	1,4	4	9,8	5,7	2
25	15,9	0	1,5	5	12,3	9	2,2

(1) Cf. Chapitre V.

(2) Chapitre premier.

(3) *Protocole des essais.* — On détermine tout d'abord le volume V cm³ d'une liqueur d'acide silicotungstique (50 g./l.) nécessaire pour amener 5 cm³ de liqueur N/5 de soude à *p*H 5 à 5,5. On verse la liqueur sodique dans la solution d'acide silicotungstique, de manière à éviter toute hydrolyse de ce dernier.

A 5 cm³ de liqueur N/5 d'éthylènediamine (soit 30 mg. de la base) sont ajoutés successivement : un volume variable de liqueur cuivrique N/25 (2,496 g /l. $SO_4Cu, 5H_2O$) + 5 cm³ de liqueur N/5 de soude + V cm³ de solution d'acide silicotungstique. Après repos, le liquide est filtré, et à partir de fractions aliquotes, sont déterminés le cuivre et l'éthylènediamine restant en solution.

De la même façon, à 5 cm³ de liqueur N/20 d'éthylènediamine (soit 7,5 mg. en) sont ajoutés : la quantité variable de liqueur mercurique (3,3875 g./l. Cl_2Hg) + 5 cm³ de liqueur sodique N/5 + V cm³ de la solution d'acide silicotungstique. On mesure également le mercure et la base restant en solution.

Conclusions

La précipitation par les hétéropolyacides des bases aminées de poids moléculaires peu élevé n'est jamais absolument totale ; la partie précipitée est fonction du *p*H : les conditions liant ces deux variables ont été précisées dans quelques exemples.

L'élimination simultanée par précipitation d'une base aminée et d'un ion métallique est possible, si celui-ci forme un sel complexe avec l'hétéropolyacide et la base aux environs de *p*H 5 à 7 (1) et si la base aminée est précipitable dans ces conditions. Tel est le cas en particulier pour le cuivre, et également, bien qu'à un moindre degré, pour le mercure.

Ces résultats seront utilisés en vue de l'étude des méthodes de microdosage du cuivre et du mercure (2).

Certaines bases ne précipitent pas, ou ne précipitent que très incomplètement, en milieu d'acidité élevée (urée, thiourée, hexaméthylènetétramine). Cette circonstance rend possible des méthodes de séparation et de dosage de métaux donnant des complexes dans de tels milieux (3).

---

(1) Cas des métaux étudiés dans le précédent chapitre.
(2) Chapitre V.
(3) Chapitres III et IV.

CHAPITRE III

LE PHOSPHOTUNGSTATE DE BISMUTH-THIOURÉE APPLICATION A LA SÉPARATION ET AU DOSAGE DU BISMUTH

Il a été établi précédemment (1) que l'ion bismuth donne avec les acides silico ou phosphotungstiques et avec la thiourée, des sels complexes insolubles bien caractérisés, dont la constitution a été précisée.

La présente étude a pour objet de faire connaître une méthode de détermination analytique du bismuth, fondée sur le principe de la précipitation du bismuth sous la forme des combinaisons tungstiques citées ci-dessus. Elle est appliquée, à titre d'exemple, à l'analyse des métaux antifriction.

Exposé du problème

Un choix préalable est à faire, en vue de l'application analytique, entre les complexes silicotungstiques et phosphotungstiques.

Il a été montré que le silicotungstate de bismuth-thiourée ne répond à la constitution : SiO_2, $12WO_3$, Bi_2O_3, 6th que s'il prend naissance dans des conditions bien choisies d'acidité (d'ailleurs voisines de la neutralité), et de concentration en réactifs. La précipitation du bismuth est incomplète s'il intervient un excès des constituants (acide silicotungstique, thiourée), et le complexe formé se présente comme un mélange du composé formulé ci-dessus et du silicotungstate de la base (1).

Par suite, une méthode de séparation du bismuth, ou de détermination de celui-ci par pesée directe du précipité, ne saurait être envisagée sur la base de l'emploi de l'acide silicotungstique, comme agent de précipitation de la combinaison bismuth-thiourée.

L'acide phosphotungstique, au contraire, précipite complètement l'ion bismuthique dans de larges conditions d'acidité, et de concentrations en réactifs.

En milieu d'acidité nitrique voisine de N/2, le précipité, dont la constitution répond à la formule apparente P_2O_5, $24WO_3$, Bi_2O_3, 12th,

(1) Chapitre premier.

peut être considéré en réalité comme le mélange du phosphotungstate normal : P_2O_5, $24WO_3$, 1 1/2 Bi_2O_3, 9th et de phosphotungstate de thiourée.

Cette constitution est, dans les conditions indiquées, d'une constance suffisante pour autoriser une méthode de dosage du bismuth par pesée directe, après dessiccation ou calcination. Le poids moléculaire élevé du complexe confère à une telle méthode une sensibilité élevée, favorable en vue du micro-dosage.

Pour l'application de celui-ci, il est toutefois nécessaire que l'acidité nitrique du milieu s'écarte peu de la valeur N/2, celle-ci commandant la composition du précipité ; et cette restriction constitue une gêne dans l'application pratique.

Si l'on ne recherche pas la constance de composition du précipité, la formation de celui-ci, dans de larges limites d'acidité, constitue une méthode de séparation du bismuth ; ce dernier peut ensuite être dosé par voie colorimétrique. Dans ce dessein, il était simple de faire appel, comme réactif colorimétrique, à la thiourée elle-même.

En principe, le bismuth, étant allié en solution à d'autres cations métalliques, est séparé par précipitation sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée ; après dissolution de ce composé, le bismuth est dosé par voie colorimétrique.

Seront étudiées l'incidence des divers anions et cations sur la précipitation du bismuth sous la forme du complexe envisagé, et les conditions du dosage colorimétrique.

Sur le dosage colorimétrique du bismuth par la thiourée. — Les combinaisons de coloration jaune vif que donne le bismuth avec la thiourée, ont été étudiées par Hofmann et Gonder (130) et mises à profit par Jilek (131), puis par Sensi et Seghezzo (132), Dubsky et Okac (133), Petit et Meraux (134), en vue de la diagnose de l'ion bismuthique. Cette réaction dont la sensibilité est particulièrement élevée (1 γ dans 30 000 de solution (135)) est spécifique du bismuth, hormis l'antimoine qui donne également une coloration jaune, bien que moins intense (136).

Les sels cuivriques sont décolorés et réduits au stade cuivreux, et des quantités notables peuvent fournir un précipité blanc (136). Les cations zinc et cadmium donnent également des précipités, mais seulement en milieux concentrés (137) ; il en est de même du plomb (138) (139), de l'argent (140), du mercure, thallium (141), mais également dans le cas de concentrations élevées, selon Mahr (135).

Au préalable, les sels ferriques doivent être réduits par l'hydrazine, et les cations colorés (Cr, Ni, Co, etc...) éliminés.

En résumé, sont susceptibles de gêner le dosage colorimétrique du bismuth au moyen de la thiourée, parmi les cations les plus courants : Ag, Hg, Pb, Tl qui précipitent plus ou moins aisément, le cuivre et

l'antimoine, donnant des précipités ou des colorations et tous les ions colorés.

L'acidité nitrique convenable selon Mahr (135) peut varier de 3 à 12 o/o d'acide nitrique, sans qu'elle soit d'ailleurs d'une importance notable dans ces limites ; l'intensité de la coloration diminue toutefois si l'acidité augmente jusqu'à 22 o/o, ou en présence d'ions halogènes. La concentration en thiourée doit être élevée (milieu à demi-saturation en thiourée) ; l'auteur mentionné ajoute la thiourée en poudre dans le milieu en examen.

L'étude de l'influence de l'*acidité nitrique* m'a permis de constater que celle-ci a peu d'influence sur l'intensité de la coloration, à doses de bismuth et de thiourée égales (1), et que cette intensité est constante et sensiblement maximum aux environs de la *normalité*. C'est cette valeur de l'acidité qui a été respectée dans l'ensemble de l'étude. A mentionner dès l'abord que l'acide tartrique est sans effet sur l'intensité de la coloration.

La concentration en thiourée a, au contraire, une importance capitale.

Dans des fioles jaugées de 50 cm³, à une dose constante de bismuth (0,4 à 5 mg.), sont ajoutés : 10 cm³ d'acide nitrique 5N, de l'eau, des volumes variables (de 5 à 30 cm³) de solution saturée de thiourée (130 à 140 g./l.) et l'on complète à 50 cm³ ; on peut constater que la coloration atteint un maximum à partir de 20 cm³ de solution de thiourée. Dans tous les essais à venir, il a été fait usage de 25 cm³ de cette solution de thiourée, assurant ainsi le maximum de sensibilité. A remarquer que la concentration choisie est précisément celle qu'indique l'auteur allemand.

Précipitation du bismuth. — Le mode opératoire utilisé résulte immédiatement des résultats obtenus auparavant (2). On opère en milieu 1, 5N, de manière à surcharger le complexe bismuthique de phosphotungstate de la base, et ainsi à colmater le léger précipité bismuthique et à en rendre la filtration plus aisée.

A des volumes variables (1 à 12 cm³) de solution de nitrate de bismuth (1 cm³ = 1 mg. de nitrate de bismuth), on ajoute : 5 cm³ de solution de thiourée (50 g./l.), 5 cm³ de solution de nitrate de sodium (7 g./l.), de l'eau en quantité suffisante pour compléter exactement à 30 cm³, puis 5 cm³ de solution d'acide phosphotungstique (15 g./l.) et enfin 15 cm³ d'acide nitrique 5N. On agite (3) et laisse reposer

(1) Mesures au spectro-photomètre en lumière $\lambda = 0{,}42\ \mu$.

(2) Chapitre premier.

(3) Agiter vivement et longtemps (agitateur mécanique), amorcer la précipitation en frottant la paroi du bécher avec l'agitateur.

quelques heures. Le précipité, recueilli sur creuset de verre filtrant, est lavé rapidement avec le minimum d'eau.

Attaquer sur filtre par quelques centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1{,}33$, au 1/2) bouillant. Laver à l'eau chaude. Le liquide recueilli est porté à l'ébullition, et transvasé en fioles jaugées de 50 cm³. Ajouter immédiatement 5 cm³ de solution de tartrate de sodium (250 g./l.). Neutraliser par la soude (¹). Ajouter 10 cm³ d'acide nitrique 5N, 25 cm³ de solution saturée de thiourée, compléter à 50 cm³. Mesurer au photomètre.

La gamme témoin est établie en développant la coloration, directement à partir de volumes variables (1 à 12 cm³) de la solution bismuthique initiale, au moyen de la thiourée et en milieu nitrique N, comme indiqué ci-dessus.

Dans l'essai ainsi décrit, le bismuth précipité sous forme de phosphotungstate de bismuth est entièrement retrouvé par la mesure colorimétrique.

Influence des divers ions sur la précipitation. — Les chlorures rendent incomplète la précipitation du phosphotungstate de bismuth-thiourée, ce que l'on constate, si, aux lieu et place de la solution de nitrate de sodium, l'on ajoute 5 cm³ de solution de chlorure de sodium (20 g /l.) ; par contre, de petites quantités de chlorures peuvent exister sans dommage, si l'on prend soin d'ajouter la solution de nitrate de sodium, c'est-à-dire d'augmenter la concentration en ions nitriques.

Les ions sulfuriques sont sans effet nuisible.

Les sels de nickel, cobalt, chrome, antimoine ne gênent nullement la séparation sous la forme du complexe phosphotungstique (²).

Les sels d'étain (³) gênent, ou même empêchent, la précipitation, mais cette action perturbatrice cesse si l'on complexe l'étain au moyen de fluorure de sodium. Il en est de même dans le cas de la présence simultanée de l'étain et de l'antimoine, même à forte concentration (⁴).

Par contre, les *sels cuivriques* s'opposent totalement à la précipitation du complexe phosphotungstique de bismuth-thiourée.

Il est aisé de se débarrasser de l'étain et du cuivre au moyen d'une précipitation sodique, qui élimine la majeure partie de l'étain grâce

(¹) En présence du réactif suivant : 0,01 g. phénolphtaléine dissoute dans 1 cm³ de lessive de soude (1,33). Diluer au moyen de 30 cm³ d'eau.

(²) On ajoute, par exemple, dans l'essai ci-dessous, 5 cm³ de chacune des solutions suivantes : solution de sulfate de chrome (4 g./l.), de sulfate de nickel (2,8 g./l.), de sulfate de cobalt (2,8 g./l.), de trichlorure d'antimoine (2 g./l.).

(³) 10 cm³ de solution chlorhydrique stannique (4 g./l. d'étain).

(⁴) Par exemple 20 cm³ de solution stannique (4 g./l.) et 10 cm³ de solution de chlorure d'antimoine (2 g./l.).

à un excès de soude, puis d'une précipitation ammoniacale (en présence d'eau oxygénée), qui élimine le cuivre (1). Le précipité d'hydrate bismuthique, encore souillé d'un peu d'hydrate stannique, est redissous par l'acide chlorhydrique ($d = 1{,}19$ au 1/2) chaud, et l'on évapore en présence d'acide sulfurique. Le liquide de reprise est neutralisé par la soude (en présence de phtaléine aqueuse), acidifié par 15 cm³ d'acide nitrique 5N.

Exemple de dosage. — Ajouter successivement 2 cm³ de solution de fluorure de sodium (50 g./l.), 10 cm³ de solution de thiourée (50 g./l.), 5 cm³ de solution d'acide phosphotungstique (15 g./l.) et de l'eau pour compléter à 50 cm³ environ.

Le précipité recueilli sur creuset est redissous par l'acide nitrique ($d = 1{,}33$ au 1/2) bouillant et l'on procède à la mesure colorimétrique selon la technique précédemment décrite.

Les résultats se confondent avec ceux de la gamme témoin.

Application a l'analyse des métaux antifriction. — La séparation du bismuth sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée s'applique aussi en la présence des ions colorés et des éléments susceptibles de gêner la détermination colorimétrique par la thiourée, tels que le plomb et l'antimoine ; l'étain en grande quantité relative, le cuivre qui empêche la précipitation, l'argent et le mercure qui peuvent précipiter avec la thiourée, sont les seuls éléments courants qui doivent être séparés, en totalité ou en partie, préalablement à la précipitation du phosphotungstate de bismuth-thiourée ; encore faut-il remarquer qu'il est rare de rencontrer les deux derniers dans les applications techniques, en la présence du bismuth.

L'exemple d'application auquel on s'est adressé est ainsi, à dessein, l'un des cas les plus difficiles, les métaux-antifriction contenant très peu de bismuth, vis-à-vis de quantités très prépondérantes d'étain, de plomb, de cuivre, d'antimoine, à côté d'autres éléments d'alliages ou d'impuretés possibles (Zn, Fe, Ni, Cd en particulier).

Le dosage du bismuth en petites quantités dans de tels alliages est une opération difficile et longue par les techniques classiques (2)

On décrit ci-dessous deux exemples opératoires de la séparation préalable sous forme de phosphotungstate de bismuth et de thiourée, conduisant tous deux à des résultats équivalents.

Méthode de séparation chimique. — Elle dérive, quant aux séparations préalables, du mode opératoire de dosage du bismuth dans les

(1) On opère par exemple la séparation en bismuth en présence de 10 cm³ de solution de chlorure stannique (40 g./l.) et de 5 cm³ de chlorure cuivrique (100 g./l.).

(2) La teneur exacte en bismuth a besoin d'être connue dans certains types d'alliages antifriction, et contribue à fixer les conditions techniques d'emploi de l'alliage.

étains de Tabor (142), fondé sur la précipitation du bismuth par la soude en excès, l'étain passant (en majeure partie tout au moins) sous la forme d'ions stanniques solubles SnO_3^{--}

a) Prise d'essai 0,25 g. (1). La précipitation finale sous forme de phosphotungstate de bismuth et de thiourée doit porter sur une dose de bismuth comprise entre 0,4 et 5 mg.

Attaque : 10 cm³ d'acide chlorhydrique (1,19) à froid d'abord, puis, après désagrégation de l'échantillon, ajouter quelques gouttes d'acide chlorique, laisser digérer à froid, terminer l'attaque de l'ébullition.

b) Refroidir. Verser goutte à goutte de la lessive de soude (200 g./l.) jusqu'à ce que le précipité d'hydrate stannique, formé d'abord, soit redissous en majeure partie ; refroidir sous un courant d'eau pendant cette opération. Filtrer, laver à l'eau froide, puis à l'eau chaude. Redissoudre le précipité, qui contient un reliquat d'hydrate stannique, les hydrates de bismuth, cuivre, etc... par l'acide chlorhydrique (au 1/2) et quelques gouttes d'acide nitrique.

c) Précipiter l'hydrate de bismuth, en présence de 1 à 2 cm³ d'eau oxygénée (10 vol.), en neutralisant par l'ammoniaque, dont on ajoute 5 cm³ en excès.

Après dépôt, filtrer, laver à l'eau tiède. Redissoudre le précipité par l'acide chlorhydrique chaud (au 1/2). Ajouter 5 cm³ d'acide sulfurique (1,83) et évaporer jusqu'à émission des fumées d'anhydride sulfurique. Reprendre par 20 cm³ d'eau et filtrer le sulfate de plomb éventuellement apparu, laver à l'eau tiède.

Le liquide peut contenir, avec le bismuth, de petites quantités d'étain, d'antimoine et de plomb.

d) Neutraliser par la lessive de soude (200 g./l.) en présence de phénolphtaléine (réactif aqueux). Ajouter 15 cm³ d'acide nitrique ($d = 1,33$ au 1/2, soit 5N), 2 cm³ de solution de fluorure de sodium (50 g./l.), 5 cm³ de solution saturée de thiourée (130 à 140 g./l.) et 5 cm³ de solution d'acide phosphotungstique (15 g./l.). Agiter vivement (2). Repos 18 heures.

e) Filtrer sur creuset de verre. Redissoudre par l'acide nitrique bouillant ($d = 1,33$ au 1/2) en recevant le filtrat dans un tube à essais. Porter à l'ébullition

Transvaser dans une fiole jaugée de 50 cm³, ajouter 2,5 cm³ de solution d'acide tartrique (500 g./l.). Neutraliser par la soude ($d = 1,33$)

---

(1) Dans le cas du dosage de petites quantités de bismuth, opérer à l'aide de prises d'essai de 0,5, 1 g. ou davantage, mais il est alors nécessaire de faire une double précipitation sodique.

(2) Si le précipité tarde à apparaître, ajouter de nouveau 5 cm³ de solution saturée de thiourée et 5 cm³ de solution phosphotungstique. Après précipitation, le liquide surnageant doit être incolore, et non coloré en jaune par du bismuth non précipité.

en présence de phénolphtaléine (réactif aqueux). Acidifier par 10 cm³ d'acide nitrique (5N). Refroidir. Ajouter 25 cm³ de solution saturée de thiourée. Compléter à 50 cm³.

Lire au spectro-photomètre ($\lambda = 0{,}42\ \mu$).

Cette méthode a été, à titre d'étude, appliquée à un échantillon d'antifriction exempt de bismuth, auquel ont été ajoutées, après attaque, des doses connues et variables de bismuth (5, 7, 8, 10 cm³ de solution à 1 cm³ = 1 mg. de nitrate de bismuth (1 cm³ = 0,4305 mg. Bi). La totalité du bismuth introduite a été retrouvée lors de la mesure photométrique finale.

Méthode de séparation électrolytique. — La technique suivante (1) a été adoptée en vue de séparer le cuivre et l'antimoine, le dépôt cathodique entraînant avec lui la totalité du bismuth.

a) Prise d'essai 0,250 à 1 g. (selon la teneur en bismuth). Attaque comme indiqué en *a*) de la méthode de séparation chimique.

Au liquide chlorhydrique (contenant 5 à 7 cm³ d'acide chlorhydrique en excès), ajouter 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, après avoir dilué à 180 cm³ environ et porter à 70°; électrolyser (électrolyse rotative) en réglant le potentiel cathodique auxiliaire à 250 millivolts. Pendant l'opération, le courant d'électrolyse passe d'environ 2 ampères à 0,2 ampère en fin d'opération, et en un temps variable selon la prise d'essai (1/2 h. pour une prise d'essai de 0,5 g.).

b) Rincer la cathode, la détacher, et dissoudre le dépôt cathodique dans 5 cm³ d'acide nitrique (1,33). Précipiter par l'ammoniaque et l'eau oxygénée afin de séparer le cuivre et continuer selon la technique ci-dessus (oper. *c*).

On a vérifié que le dépôt cathodique contient la totalité du bismuth, avec le cuivre et l'antimoine.

L'une et l'autre méthode ont été appliquées au dosage du bismuth dans des échantillons de métaux antifrictions contenant les taux suivants :

Bi = 0,86 o/o ; Bi = 1 o/o ; Bi = 1 o/o avec Cd = 2,5 o/o. (2)

Elles ont conduit à des résultats exacts.

La méthode électrolytique présente pour elle l'avantage d'être plus rapide et plus élégante.

---

(1) A. Lassieur. *Electro-analyse rapide*. Les Presses Universitaires, Ed. Paris, 1927 (p. 191), et Kny-Jones (143).

(2) Il s'agit d'une antifriction répondant à l'analyse suivante : Sn = 73,3 ; Sb = 7,23 ; Pb = 15,1 ; Cu = 4,3 ; Fe = 0,03 ; Bi = 0,007 ; As = 0,01 ; S = 0,005 ; C = 0,001 o/o auquel on a ajouté par fusion des quantités connues de bismuth et de cadmium.

Nouvelle réaction analytique du bismuth [1]

En présence d'acide rubéanique, l'acide silicotungstique forme, avec un sel de bismuth, un louche blanc qui brunit avec le temps ; à chaud, ce précipité se dissout immédiatement en donnant une coloration brune, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de bismuth en œuvre. L'acide rubéanique seul donne une coloration brune, mais seulement à l'ébullition, et beaucoup moins marquée : cette dernière coloration ne tarde d'ailleurs pas à faire place à un précipité noir, en même temps que le milieu se décolore. Au contraire, la coloration avec les acides silicotungstique et rubéanique réunis est stable.

Le mécanisme de la réaction paraît consister en la formation d'un silicotungstate complexe de bismuth et d'acide rubéanique, avec des oxyde et sulfure de bismuth [2]. Par mise en solution à chaud, ce mélange donne la coloration brune.

Technique de la réaction. — Dans des tubes à essais, verser d'une solution de bismuth (par exemple 0,1 à 1 cm³ de liqueur de nitrate de bismuth dont 1 cm³ = 0,2 mg Bi, faiblement nitrique, d'acidité décinormale environ). Ajouter 10 cm³ du réactif silicotungstique-rubéanique [3]. Il se produit un louche blanc. Plonger les tubes 10 minutes au bain-marie bouillant : la coloration brune apparue est proportionnelle à la dose de bismuth en œuvre.

Sensibilité et spécificité. — L'*acidité nitrique* optimum correspond au milieu N/10, les limites extrêmes pratiques étant de 2N à *p*H 3, au delà desquelles la réaction perd en sensibilité.

---

[1] Jean. *Comptes rendus*, 1948, 266, 85.

[2] Mode d'obtention : Préparer une solution d'acide rubéanique en dissolvant à douce chaleur 0,350 g. d'acide rubéanique dans 60 cm³ d'alcool éthylique à 95°. Diluer au litre avec de l'eau, filtrer si nécessaire. Préparer d'autre part une solution de 1,5 g. de nitrate de bismuth dans 40 cm³ d'eau acidifiée par 2 à 3 cm³ d'acide nitrique (1,33) et une solution de 6 g. d'acide silicotungstique dans 50 cm³ d'eau. Verser la solution bismuthique dans le mélange des solutions silicotungstiques et rubéaniques. Laisser déposer, filtrer, laver sommairement. Sécher dans le vide. La composition du précipité, d'ailleurs quelque peu variable d'un essai à l'autre (SiO_2, $12WO_3$ = 58,5 o/o ; Bi_2O_3 = 32,1 o/o ; S = 3 o/o ; dithiooxamide = 1,9 o/o) paraît être celle d'un mélange de silicotungstates, et d'oxydes et de sulfure de bismuth.

[3] Réactif :

Acide rubéanique	0,32 g.
Acide silicotungstique.	6,5 cm³
Acide éthylique à 95°	60 cm³
Eau q. s. p.	1 litre

Dissoudre à douce température l'acide rubéanique dans l'alcool, ajouter 500 cm³ environ d'eau, puis l'acide silicotungstique ; celui-ci étant dissous, compléter au litre ; filtrer si nécessaire.

A la dose $2{,}10^{-5}$ g. Bi et à la dilution d'environ 10^{-5}, la réaction selon la technique décrite est encore nette : des doses convenables vont par exemple de 0,04 à 0,2 mg. Bi.

La réaction n'est pas perturbée par de petites quantités des ions des éléments : As^{V}, Fe, Mn, Al, Cr^{VI}, Mg, les alcalino-terreux et les alcalins. Tous les éléments susceptibles de réagir avec l'acide rubéanique (Cu, Ni, Co, Ru, Pt) ou l'acide silicotungstique (Cs) seuls, sont bien entendu, à exclure ; il en est de même de Ag, Hg, Zn, Cd, Sb.

Les ions Cl atténuent la réaction, les acétates et tartrates l'empêchent.

Application au dosage colorimétrique du bismuth. — Dans une série de fioles jaugées de 50 cm^3, contenant des doses de bismuth croissant de 0,03 à 0,5 mg. (en milieu nitrique sensiblement décinormal), ajouter 10 cm^3 du réactif ; compléter à 50 cm^3 avec de l'eau et porter au bain-marie 10 à 15 minutes. La coloration est proportionnelle à la dose de bismuth mise en œuvre.

En vue de l'application au dosage du bismuth dans les métaux blancs, par exemple, cet élément étant préalablement séparé (sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée, par exemple), en faire la précipitation ammoniacale en présence d'eau oxygénée. L'hydrate de bismuth est redissous par 2 à 3 cm^3 de solution d'acide nitrique environ décinormale. Opérer le dosage colorimétrique, soit sur la totalité du liquide, soit sur une fraction aliquote de manière à ce que la quantité de bismuth en œuvre soit comprise entre les limites ci-dessus précisées. Ajouter 10 cm^3 de réactif, compléter à 50 cm^3 avec de l'eau, porter au bain-marie 10 à 15 minutes. Comparer par rapport à une gamme-témoin.

Conclusions

La précipitation du bismuth sous forme de phosphotungstate de bismuth et de thiourée est applicable en vue du microdosage pondéral du bismuth.

La séparation du bismuth, sous la forme de ce complexe, peut être mise à profit pour le dosage colorimétrique ultérieur de cet élément.

Une réaction analytique nouvelle du bismuth, au moyen du réactif silicotungstique-rubéanique, permet la recherche et le dosage du bismuth en petites quantités.

L'ensemble de ces réactions nouvelles s'applique comme méthode analytique, dont un exemple est donné dans le cas de la détermination du bismuth dans les produits métallurgiques.

CHAPITRE IV

LE COMPLEXE SILICOTUNGSTIQUE DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE ET DE L'ÉTAIN. APPLICATION A LA SÉPARATION ET AU DOSAGE DES PETITES QUANTITÉS D'ÉTAIN, EN PARTICULIER EN ANALYSE SIDÉRURGIQUE

Il a été établi précédemment (1) que les acides silico et phosphotungstiques forment, avec l'hexaméthylènetétramine et l'étain des précipités dont la constitution a pu être précisée : cette constitution se rattache à celle des composés métal-amminés des hétéropolyacides.

On se propose de décrire une technique analytique fondée sur la séparation des sels stanniques sous la forme de combinaisons tungstiques ; à titre d'exemple, cette technique est appliquée au dosage de l'étain dans les aciers.

La précipitation des ions stanniques par les acides silico ou phosphotungstiques en présence d'hexaméthylènetétramine est totale dans une zone d'acidité convenable (*p*H 1 à 3) ; l'hétéropolyacide ne subit pas, dans cette zone, de décomposition hydrolytique et les précipités présentent la constitution de composés des séries 12. Ainsi, l'acide silicotungstique conduirait en principe au composé de formule $SiO_2 12WO_3$, $4SnO_2$, 4hex , s'il ne précipitait en fait, dans toutes les séparations analytiques, du sel de la base seule, qui surcharge le précipité stannique, en sorte que la réaction aboutit, en réalité, à précipiter l'étain en l'entraînant dans un précipité de la base organique.

Par suite, un dosage pondéral direct, fondé sur un tel principe, n'apparaît pas possible.

La séparation de l'étain, sous la forme du complexe envisagé, est spécifique en présence de nombreux éléments. Le fer, le titane en petites quantités ne sont pas entraînés dans le précipité. Ne précipitent pas non plus : Ni, Cu, Cr, Co, Al, Mn, Pb.

En revanche, quelques éléments tels que les vanadates, les molybdates, l'antimoine, viennent impurifier plus ou moins le précipité stannique.

De faibles quantités d'étain conduisent à un précipité relativement volumineux ; la méthode de séparation analytique envisagée est donc particulièrement adaptée au cas des petites quantités d'étain.

---

(1) Chapitre premier.

Partie expérimentale.

Le précipité du complexe stannique est soluble en milieu fortement acide. A l'aide du liquide de redissolution, il est aisé de faire une mesure néphélométrique au moyen du cupferron.

Mais dans ce dessein, il convient d'employer comme réactif précipitant, non l'acide phosphotungstique, mais l'acide silicotungstique, le premier donnant en effet, avec les sels d'ammonium (cupferron), un louche blanc parasite.

Le cupferron réagissant avec de très nombreux éléments, il est nécessaire en outre que le milieu d'où l'étain est séparé sous la forme du précipité silicotungstique, soit privé de ceux de ces éléments qui sont également susceptibles d'impurifier le précipité. Tel peut être le cas des vanadates, des molybdates, ainsi que du fer et du titane si ces derniers sont en quantités importantes. Une séparation préalable s'impose donc dans ces circonstances.

Soit des quantités variables d'étain, ne dépassant pas 2,5 mg., en solutions acidifiées par 2,5 cm³ d'acide chlorhydrique (1,18). On étend à 400 cm³ environ, on ajoute 5 cm³ de réactif au cupferron, on dilue à 500 cm³ en fioles jaugées.

D'autre part, on précipite les mêmes quantités d'étain, en solution chlorhydrique, par : 1 cm³ de solution d'hexaméthylènetétramine (250 g./l.) et 5 cm³ de solution d'acide silicotungstique (150 g./l.), en milieu acidifié par l'acide chlorhydrique en présence de bleu de thymol (*p*H 1,2). On filtre sur creuset de verre fritté, on lave à l'eau très légèrement chlorhydrique (*p*H 1,2). On redissout le précipité sur filtre par 10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/2 tiède, on porte à l'ébullition, on complète à 400 cm³ environ, on refroidit, on ajoute 5 cm³ de réactif au cupferron, et on dilue à 500 cm³ en fioles jaugées.

L'égalité d'opacité de chacun des essais homologues de l'une et l'autre série montre que, dans la précipitation de l'étain, la totalité de celui-ci a bien été séparée

Un tel mode opératoire s'appliquerait à la séparation et au dosage de petites quantités d'étain dans divers cas de l'analyse appliquée. Je l'ai mis à profit en vue de résoudre le problème du dosage de l'étain en analyse sidérurgique.

Application au dosage de l'étain dans les aciers. — Les teneurs en étain des aciers sont en effet relativement faibles; dans certains aciers, elles peuvent pourtant être notables (0,05 à 0,07 o/o par exemple), spécialement en présence de tungstène. Il est rare qu'elles dépassent 0,1 o/o, et ce n'est guère qu'à partir de 0,25 o/o que les qualités mécaniques de l'acier peuvent se trouver altérées par cette impureté.

C'est à l'état d'oxyde SnO_2 que l'étain est finalement dosé dans les méthodes pondérales actuelles, qui font donc intervenir une prise

d'essai élevée d'acier (10 g.) pour aboutir à ne peser que quelques milligrammes d'oxyde stannique ; le degré de pureté de celui-ci peut être suspecté, en dépit des nombreuses et d'ailleurs pénibles séparations que comporte la technique. De la silice, du fer, impurifient l'oxyde stannique obtenu ; il est difficile de le priver de molybdène, lorsque les aciers contiennent cet élément d'alliage.

Les meilleures techniques (Andrews et Peile (114), Rousseau (145), Sherrer (146) (1), font intervenir plusieurs séparations sulfhydriques en vue de séparer et de purifier l'étain. Les procédés de Scherrer terminent non par le dosage pondéral, mais par le dosage iodométrique après réduction au stade stanneux. Ils n'en nécessitent pas moins la totalité des séparations préalables, et sont également influencés par les impuretés.

Michonsnicky (147), à la suite de Streng, a appliqué une méthode volumétrique directe, évitant les séparations préliminaires : l'étain, dissous dans l'attaque à l'état stanneux, est oxydé au moyen d'un volume connu de liqueur titrée ferrique, dont l'excès est titré en retour à l'aide d'une liqueur titaneuse, en présence de thiocyanate comme indicateur. Malheureusement, cette méthode n'est pas générale et ne s'applique pas aux aciers alliés (au Mo, au Ti, au Cr).

Une technique colorimétrique, de Baker, Miller et Gibbs (148) est fondée sur la séparation de l'étain par distillation ; le dosage colorimétrique fait appel à la formation du bleu de molybdène, au moyen du réactif silicomolybdique, que réduit l'étain amené au préalable au stade stanneux. Si cette méthode convient aux aciers non ou peu alliés, elle paraît en défaut pour certains aciers alliés (en particulier au Mo, au W) ; à noter qu'il ne peut, dans ces cas, y avoir de test commode pour vérifier que la distillation de l'étain est bien totale, et qu'en fait elle ne l'est que rarement.

Les méthodes colorimétriques faisant usage du di-thiol (toluène 3-4 dithiol) ne sont pas appliquées dans la pratique de l'analyse sidérurgique.

Une courte note de Wheeler (149) décrit un mode de séparation de l'étain, directement à partir de la solution d'attaque de l'acier, par hydrolyse en milieu phosphorique réduit ; selon la méthode originale, une séparation sulfhydrique et la pesée de l'oxyde stannique terminent le dosage. Toutefois, cette séparation hydrolytique ne s'applique pas aux aciers alliés, les composés chromiques en particulier inhibant la précipitation hydrolytique des composés stanniques.

Il paraît *a priori* évident qu'en vue du dosage de petites quantités d'étain, il soit préférable de s'adresser aux techniques colorimétriques ou néphélométriques, plutôt qu'aux techniques pondérales, eu égard à la meilleure sensibilité des premières.

(1) Normes Afnor A 06-317.

La séparation de l'étain sous la forme du silicotungstate d'hexaméthylènetétramine et d'étain, et son dosage néphélométrique par le cupferron (150) présentent en particulier une bonne sensibilité bien adaptée au dosage de petites quantités de l'élément à doser.

Des séparations préalables restent toutefois nécessaires, afin que la séparation finale à l'état de silicotungstate ne porte pas sur un liquide trop chargé en autres éléments, le fer d'abord, puis le molybdène et le vanadium, fréquents dans les aciers alliés.

C'est pourquoi la technique à laquelle l'on aboutit comporte :

— une séparation sulfhydrique ; avec l'étain, précipitent en particulier le molybdène, le cuivre, etc... ; le chrome, qui gênerait la séparation hydrolytique ultérieure, le vanadium, etc..., sont ainsi éliminés ;

— une séparation hydrolytique ; cette opération laisse un précipité contenant l'étain, encore impurifié (fer en particulier), mais exempt de molybdène, de vanadium, d'antimoine (l'antimoine à l'état antimonique, non plus d'ailleurs que l'arsenic, ne donneraient aucune réaction avec le cupferron dans les conditions indiquées) (150) ;

— enfin, la précipitation silicotungstique, suivie du dosage néphélométrique.

Mode opératoire

Réactifs particuliers. — 1. Acide thioacétique.

2. Réactif cuprophosphorique :

$SO_4Cu, 5H_2O$	10 g.
$ClNH_4$	130 g.
Alun ferrico-ammonique	200 g.
Acide phosphorique (1,7)	12 à 13 cm³
Eau q. s. p.	1 litre

3. Réactif au cupferron : dissoudre *à froid* 25 g. de cupferron dans 425 cm³ d'eau, ajouter 50 cm³ de solution de sulfite de sodium à 100 g./l. et 25 cm³ d'ammoniaque. Filtrer. A préparer extemporanément.

4. Liqueur stannique type : solution chlorhydrique d'étain pur dont 1 cm³ = 0,0001 Sn (oxyder par quelques gouttes d'eau oxygénée, porter à l'ébullition avant de compléter au volume nécessaire).

Mode opératoire. — 1. Prise d'essai : 10 g. (ou la quantité nécessaire pour avoir au plus 2 mg. d'étain présent). Attaque : 60 cm³ d'acide chlorhydrique (1,18) (ou la quantité réduite proportionnellement pour des prises d'essai inférieures à 10 g.), et un volume égal d'eau. Recouvrir d'un verre de montre et porter au bain-marie bouillant jusqu'à attaque complète. Ajouter 100 cm³ d'eau chaude, laisser

reposer ; filtrer, laver trois fois avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique (au 1/10 chaud). Additionner le filtrat de 10 cm³ d'ammoniaque (0,925) (ou volume réduit proportionnellement pour prises d'essais réduites).

2. Diluer à 200 cm³ environ, porter à 90° environ, ajouter 50 cm³ de solution de chlorure ferrique (solution de fer dans l'acide chlorhydrique, oxydée par l'eau oxygénée, à 1 g./l. de fer).

3. Refroidir. Ajouter 5 cm³ d'acide thioacétique, préalablement neutralisé par l'ammoniaque. Laisser déposer (1/4 d'heure). Porter à l'ébullition. Laisser refroidir et reposer (12 heures environ).

Filtrer, laver à l'eau acidulée (2 o/o en acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide thioacétique ; ou bien à l'eau chlorhydrique-sufhydrique) (les liquides de filtration et de lavage ne sont pas à conserver).

4. Calciner les sulfures en creuset de platine. Fondre au moyen de quelques grammes de sulfate acide de potassium.

Reprendre à l'eau acidulée (5 o/o en acide sulfurique).

5. Ajouter 25 cm³ du réactif phosphorique (2), neutraliser par l'ammoniaque.

Ajouter 12 cm³ de solution 5N d'acide sulfurique, 50 cm³ de solution de métabisulfite de sodium (200 g./l.). Etendre à 250 à 300 cm³. Porter à l'ébullition que l'on maintient quelques minutes. Laisser refroidir et déposer (plusieurs heures) ; à ce stade, peuvent précipiter des composés cuivreux, sans importance ; filtrer, laver à l'eau chaude légèrement sulfurique (20 cm³/l.).

6. Calciner en creuset de platine, fondre au rouge sombre au moyen de 1 g. de soude environ. Reprendre par de l'eau, filtrer (sur filtre préalablement lavé à l'eau bouillante), laver en recevant dans un bécher de 100 cm³.

Neutraliser par l'acide chlorhydrique (au 1/2) en présence de bleu de thymol, jusqu'à virage au rose (*p*H 1,2).

Ajouter 1 cm³ de solution d'hexaméthylènetétramine (250 g./l.). Acidifier de nouveau si besoin par l'acide chlorhydrique (au 1/2). Ajouter 5 cm³ de solution d'acide silicotungstique (150 g./l.). Agiter, laisser déposer (4 à 5 heures au moins).

Filtrer sur creuset filtrant en verre, laver sommairement à l'eau très légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (virage du bleu de thymol au rose, *p*H 1,2).

7. Dissoudre le précipité sur le creuset de verre par 10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/2, porter à l'ébullition. Transvaser le liquide de reprise dans une fiole jaugée de 500 cm³, ajouter 300 cm³ d'eau environ, refroidir. Ajouter 5 cm³ de réactif au cupferron (3). Compléter à 500 cm³.

Comparer les louches après repos d'une demi-heure environ.

Les témoins sont obtenus à partir d'essais à blanc, préparés à partir

de la liqueur de chlorure stannique (4) (0 à 2,5 mg. Sn). Afin de tenir compte des impuretés éventuelles des réactifs, chacune des prises d'essai de la liqueur stannique type (4) est traitée selon opérations 5 et suivantes de la technique. Cette façon d'opérer supprime *l'essai à blanc.*

L'essai et les témoins étant préparés en même temps, laisser l'opalescence se développer 1/4 d'heure, et comparer dans des verres colorimétriques appropriés (1).

L'essai à mesurer sera classé par rapport à la gamme témoin.

Remarques. — 1. Certains composés organiques, formés à partir des carbures, combineraient l'étain à l'état d'ions complexes stables (Scherrer) lorsque l'attaque est faite en milieu chlorhydrique ou sulfurique ; à cet état, l'étain ne serait pas précipité entièrement sous forme de sulfure.

L'attaque nitrique évite cette objection (2).

2. On peut remplacer l'opération 3 (précipitation par l'acide thioacétique) par la précipitation classique à l'hydrogène sulfuré (3).

3. Dans le cas d'aciers non alliés (exempts de chrome, de vanadium, de molybdène) les opérations 1 à 5 peuvent être supprimées.

Attaquer l'acier par l'acide sulfurique ; oxyder à l'ébullition à l'aide d'une solution concentrée de permanganate de potassium, maintenir l'ébullition 15 minutes. Dissoudre l'oxyde de manganèse formé au moyen d'un sulfite et faire bouillir 1 à 2 minutes (Wheeler). Refroidir et continuer selon opération 5.

Les fontes et les aciers suivants ont servi à l'étude de la technique proposée :

N°	C o/o	Ni	Cr	Mo	W	Co	V	Sn
1	4,84	2,22	1	0,05	—	—	—	0,043
2	0,76	0,16	4	1	17	5,5	1	0,08
3	0,25	—	—	—	—	—	—	0,005
4	0,09	9	17,5	—	—	—	—	0,02
								Ti = 0,43
5	0,63	0,16	4,6	7,7	1,75	—	1,3	0,01

A des aciers de nuances très diverses, exempts d'étain, et aux aciers ci-dessus, ont été ajoutées des quantités connues d'étain, à provenir de la liqueur stannique type.

Dans tous les cas, l'étain mis en œuvre a été retrouvé au dosage.

(1) Les appareils à cellules photoélectriques donnent d'excellents résultats, mais en pratique l'on peut se contenter de fioles jaugées de 500 identiques.

(2) Il est fait renvoi à la technique de Scherrer pour le mode opératoire.

(3) Cf. Afnor Pr A 06-317, ou bien Scherrer (146).

Conclusions. — J'ai montré que la précipitation de l'étain sous forme de combinaison silicotungstique, avec l'hexaméthylènetétramine, peut être rendue totale, et j'ai étudié sa spécificité.

Une méthode de séparation de petites quantités d'étain, suivie d'un dosage néphélométrique au cupferron, a été étudiée.

J'ai appliqué cette méthode au dosage de l'étain dans les aciers.

La méthode nouvelle ainsi instituée paraît présenter de réels avantages de commodité, de rapidité et de précision vis-à-vis des techniques jusqu'ici décrites.

CHAPITRE V

ÉTUDE DU MICRO-DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE

La constitution du précipité d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine varie en fonction des conditions opératoires. Les lois qui la régissent seront établies, en vue de l'obtention d'un précipité de composition constante et stœchiométrique. Les conditions opératoires ainsi précisées serviront à l'élaboration de la méthode recherchée de micro-dosage du cuivre. Cette méthode fait intervenir la précipitation du mercure, à l'état de silicotungstate de mercure et d'éthylènediamine.

I. — Le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine

Dans leurs mémoires portant sur les sels hétérogènes complexes, G. Spacu, S. Suciu et P. Spacu (46) (151) ont réalisé la synthèse de diverses ammines dérivées de l'éthylènediamine, parmi lesquelles est l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre HgI_4Cuen_2. Sur le principe de la précipitation de ce composé insoluble, G. Spacu et G. Suciu ont décrit des méthodes de dosage gravimétrique du mercure et du cuivre (152) (153).

Ces procédés de dosage du cuivre et du mercure relèvent de l'analyse gravimétrique avec la seule sensibilité de la méthode pondérale. Je me suis proposé d'appliquer le principe de la précipitation du cuivre, à l'état d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, au dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, au moyen du dosage de l'iode combiné dans le complexe : un tel procédé doit bénéficier en effet des qualités de sensibilité et de précision que permettent les méthodes de dosage des iodures. Toutefois, les conditions opératoires qu'ont indiquées les auteurs précités en vue du dosage gravimétrique, ne peuvent pas s'appliquer directement à un micro-dosage volumétrique qui nécessite une étude préliminaire de la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine.

La formation de l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre permet aisément le dosage pondéral du mercure (152).

La solution du sel de mercure est additionnée d'un excès d'iodure alcalin, qui amène la redissolution de l'iodure mercurique sous forme d'iodomercurate. On porte à l'ébullition et on ajoute une solution de

nitrate double d'éthylènediamine et de cuivre $(NO_3)_2Cuen_2$, $2H_2O$ (1). Par refroidissement, le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine précipite sous forme de gros cristaux d'un violet foncé que l'on filtre sur creuset et pèse.

Ce procédé est applicable à des doses de mercure atteignant la limite inférieure de 1,5 à 2 mg. D'après les auteurs, afin que le précipité ait la composition théorique HgI_4Cuen_2, la quantité d'iodure alcalin mise en œuvre doit être suffisante pour éviter la formation d'autres ammines telles que $(HgCl_4)(Cuen_2)$; $(HgCl_3)_2(Cuen_2)$. F. Reimers (157) attire également l'attention sur les excès nécessaires de réactifs.

La précipitation du cuivre sous forme de HgI_4Cuen_2, en vue du dosage gravimétrique, se fait en traitant la solution cuivrique par l'éthylènediamine et une solution d'iodomercurate. Toutefois, l'excès d'éthylènediamine utilisé pour former l'ion complexe $(Cuen_2)^{++}$ réagit avec l'excès d'iodomercurate de potassium ajouté ultérieurement et forme selon les auteurs *un précipité blanc* qui, s'il n'était pas éliminé, surchargerait le précipité de HgI_4Cuen_2. Cette substance blanche est soluble dans les sels d'ammonium et particulièrement dans le thiocyanate d'ammonium ; ce dernier rend donc possible la précipitation élective de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine.

L'excès notable de thiocyanate d'ammonium à mettre en œuvre impose une augmentation de la dose d'iodure de potassium ; il importerait en effet que le groupement thiocyanique ne se substitue pas à l'iode dans le groupe $(HgI_4)^{--}$, par formation des groupements électronégatifs tels que $(HgI_2(SCN)_2)^{--}$ ou $(Hg(SCN)_4)^{--}$, lesquels donnent aussi avec le radical $(Cuen_2)^{++}$ des précipités difficilement solubles. La séparation simultanée de ces combinaisons renfermant le groupe thiocyanique en même temps que l'ammine $(HgI_4)Cuen_2$ fausserait les résultats par défaut du fait de leur solubilité et de leurs poids moléculaires plus faibles que celui de l'iodomercurate normal. L'addition d'un excès d'iodure de potassium a pour effet de faire rétrograder la dissociation de l'anion iodomercurique HgI_4^{--}, en iodure mercurique et iodure alcalin, et la formation des ions complexes thiocyaniques est ainsi empêchée.

En vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, — ou de mercure —, je me suis proposé d'étudier le mode opératoire suivant.

L'ion métallique est précipité, en présence d'une quantité connue d'iodure, sous la forme HgI_4Cuen_2 ; on détermine l'iode combiné dans

(1) Sel décrit par Werner (154) et par Grossmann et Schuck (155), qui peut toutefois être remplacé par ses constituants : solutions de nitrate ou de sulfate de cuivre et d'éthylènediamine.

le précipité par dosage de l'iodure resté libre en solution. A cet effet, cet iodure est oxydé en iodate ; ce dernier est réduit en milieu acide par un iodure et l'iode libéré déterminé par iodométrie. Le dosage de l'ion métallique est ainsi ramené à un titrage iodométrique, dont la sensibilité résulte du rapport élevé qui existe entre le poids de métal mis en expérience et la quantité d'iode qui lui correspond. En effet, la réduction de l'iodate, provenant de l'iode initialement à doser, par l'iodure, conduit à mesurer l'atome d'iode initial par 6 atomes d'iode :

$$IO_3H + 5IH = 6I + 3H_2O.$$

La formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine nécessitant 4 atomes d'iode par atome de mercure, il s'ensuit que chaque atome de mercure est finalement mesuré par 24 atomes d'iode ; et de même pour le cuivre.

Les conditions dans lesquelles va être opérée la précipitation de l'iodomercurate en vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre ou de mercure diffèrent de celles qui sont applicables pour la détermination pondérale. Dans cette dernière. en effet, un fort excès d'iodure peut être employé, le rapport de la qualité d'iodure ajouté à la quantité du métal pouvant être grand. Au contraire, dans le procédé volumétrique, la quantité d'iodure à mettre en œuvre, par rapport à la quantité du métal à doser, doit être plus petite afin qu'il soit possible de doser l'iodure restant en solution, après précipitation de l'iodomercurate.

Etudier la précipitation du cuivre ou du mercure, sous la forme de l'iodomercurate, HgI_4Cuen_2, revient à rechercher dans quelles conditions la formation du complexe HgI_4Cuen_2 est stœchiométrique et quantitative.

C'est à l'étude de la précipitation du mercure que je me suis tou d'abord adressé, la précipitation du cuivre comportant en effet la nécessité de l'introduction d'un thiocyanate alcalin.

Précipitation du mercure. — L'ion mercurique à doser est précipité au moyen des réactifs en quantités appropriées : iodure de potassium, sel cuivrique et éthylènediamine (1) ; on dose l'iode combiné

(1) Les essais ont fait intervenir des doses de mercure (sous forme de chlorure mercurique) pouvant atteindre 125 mg. ; une liqueur titrée décinormale d'iodure de potassium (16,6 g./l.) ; et une liqueur décinormale de cuivre éthylènediamine ($Cuen_2$) préparée de la façon suivante. Préparer une liqueur N/5 d'éthylènediamine en diluant dans de l'eau une dose suffisante de cette base ; pour l'amener à son titre exact, la titrer en présence de rouge de méthyle comme indicateur, au moyen d'une liqueur décinormale d'acide sulfurique (verser la solution d'éthylènediamine dans la liqueur acide) ; la solution est amenée par cette méthode à être exactement N/5. Dans un ballon jaugé d'un litre, dissoudre 6,24 g. de sulfate de cuivre $SO_4Cu, 5H_2O$, exactement pesés, dans 100 cm^3 envi-

dans le complexe. Dans le milieu résultant de la séparation du complexe, sont en solution, avec l'excès d'iodure, les excès d'éthylènediamine et de cuivre. L'iodure est oxydé à l'état d'iodate par la méthode d'oxydation permanganique de Bernier et Perron (157) et dosé sous cette forme après réduction par un iodure alcalin en milieu acétique. Le cuivre, dans la phase d'oxydation alcaline du dosage précipite et reste sur filtre à l'état d'hydrate, en même temps que se fait la séparation de l'hydroxyde de manganèse précipité par l'alcool. Si du sel cuivrique subsistait en solution, il libérerait en effet de l'iode de l'iodure :

$$Cu^{++} + 2I^{--} \rightleftarrows ICu + I$$

d'où résultats erronés par excès.

L'éthylènediamine en excès dans le liquide doit être éliminée, sinon les volumes de solution titrée de thiosulfate versés sont trop élevés. En outre, le dosage une fois obtenu, un nouveau bleuissement de l'empois d'amidon se produit rapidement : il y a formation de dérivés d'oxydation de la base aminée ; traitée par la méthode d'oxydation permanganique, l'éthylènediamine seule, en l'absence d'iodure, donne de tels dérivés oxydés capables de libérer de cette façon l'iode des iodures en milieu acétique. Ni les réducteurs (urée, formol), ni les sels ammoniacaux qu'ont employés avec succès Bernier et Perron (157) ne détruisent ces dérivés d'oxydation de l'éthylènediamine. L'élimination de cette base est obtenue soit par l'évaporation à siccité, soit par entraînement à la vapeur d'eau en présence d'hydroxyde alcalin, de la solution résultant de la séparation de l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, et dans laquelle sera dosé l'iodure.

Pour des quantités précipitées de mercure *croissantes*, les doses d'iodures et de réactif éthylènediamine-cuivre étant constantes d'un essai à l'autre, et la précipitation étant faite *à l'ébullition*, le précipité ne présente la formule HgI_4Cuen_2 que si le rapport de la quantité d'iodure mise en œuvre à celle de mercure est suffisamment élevé. En effet le rapport stœchiométrique étant de 4 atomes-g. d'iode pour 1 atome-g. de mercure, le rapport I_4/Hg du précipité doit être égal à 1, selon la formule HgI_4Cuen_2 ; or, il cesse d'être égal à 1, et *décroît* lorsque le rapport des quantités mises en réaction I_4/Hg devient inférieur à 2,5. Autrement dit, le précipité ne présente plus le rapport I_4/Hg, si la quantité d'iodure mise en œuvre n'est pas deux fois et demie plus grande que ne le veut la constitution de principe (Courbe 1, fig. 2).

---

ron d'eau, puis ajouter 500 cm³ exactement mesurés de la solution d'éthylènediamine N/5, en joignant les eaux de lavage du ballon de 500 cm³. Compléter le ballon de 1 litre ; 25 cm³ de chacune de ces liqueurs est susceptible de précipiter 125 mg. Hg.

Si la proportion d'iodure mise en œuvre est au moins égale à la quantité correspondant stœchiométriquement au mercure présent, la totalité du mercure est toujours précipitée (1).

De même, l'éthylènediamine combinée dans le précipité est en quantité correspondante à celle voulue par la formule de principe. Mais la dose de cuivre combinée dans le précipité, lorsque la précipitation a été faite à l'ébullition, est toujours erronée par défaut (par rapport à la formule théorique) : le rapport $\frac{Cu}{Hg}$ égal à 0,318, en principe, décroît en fait depuis 0,3 si la dose de mercure à précipiter est faible vis-à-vis de la quantité de cuivre introduite, jusqu'à 0,2 lorsque les doses de mercure et de cuivre tendent à devenir moléculairement égales.

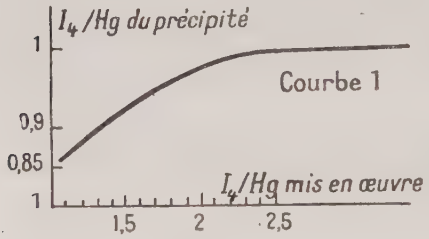

Fig. 2.

En résumé, à mesure que les doses de mercure vont en croissant vis-à-vis des quantités fixes de réactifs mises en réaction, la composition du précipité formé évolue dans le sens d'une *diminution de l'iode et du cuivre combinés*, qui se trouvent ainsi de plus en plus en déficit vis-à-vis de la formule théorique HgI_4Cuen_2. Inversement, pour une quantité donnée de mercure, si les quantités d'iodure, de cuivre et d'éthylènediamine vont en augmentant, les teneurs en iode et en cuivre du précipité viennent à se confondre avec la composition HgI_4Cuen_2.

Si la précipitation est faite, non à l'ébullition, mais à la température ordinaire, les résultats se confondent toujours avec la formule théorique ; la formation du composé HgI_4Cuen_2 est stœchiométrique, dès lorsque les constituants sont en quantités stœchiométriques suffisantes (2).

Précipitation du cuivre. — Le mode opératoire de dosage du cuivre sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, fixé par les auteurs (153), comporte l'introduction de thiocyanate d'ammonium : on a vu qu'il s'agit de dissoudre le *précipité blanc* aberrant dont ces auteurs ont observé la formation.

L'ion cuivrique à doser, est précipité au moyen des réactifs sui-

(1) Le mercure a été dosé, dans les précipités iodomercuriques par le procédé au chromi-diammonio-tétra-thiocyanate (ou Reineckate), selon Mahr (158).

(2) Cet exposé résulte de séries d'essais analytiques, dont le détail a été développé dans une étude technique.

vants : éthylènediamine, thiocyanate alcalin, iodure de potassium et chlorure mercurique (1).

Dans la liqueur-mère, on dose l'iodure en excès par la méthode de Bernier et Perron (2).

La constitution du précipité est sous la dépendance des quantités de thiocyanate alcalin et d'iodure de potassium mises en réaction.

Pour des quantités de réactifs constantes (3) les précipités correspondant aux plus faibles quantités de cuivre contiennent des proportions *d'iode et de mercure combinés plus élevées* que ne le voudrait la formule théorique ; ces excédents sont d'autant plus notables que la dose de cuivre mise en œuvre est plus *faible* : ces résultats paraissent donc opposés à ceux que l'on a observés dans la précipitation du mercure.

En outre, il se produit, si on emploie le thiocyanate d'ammonium, une précipitation supplémentaire d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanates mercuriques basiques ammoniés de couleur jaune foncé, restant en partie en suspension dans le liquide surnageant le précipité (4).

L'addition du thiocyanate d'ammonium, dans la précipitation du cuivre, maintient en solution le « précipité blanc » qui tend à se former en même temps que le précipité violet du complexe HgI_4Cuen_2 ; cette introduction du thiocyanate conduit, par ailleurs,

---

(1) Les doses de cuivre variables atteignent au maximum 39,75 mg. Cu (soit 125 cm³ de liqueur centinormale à 1,248 g/l. de $SO_4Cu, 5H_2O$, dont 1 cm³ = 0,318 mg. Cu. Les réactifs utilisés sont les suivants : liqueur décinormale d'éthylènediamine. Liqueur décinormale de thiocyanate alcalin. Liqueur décinormale d'iodomercurate de potassium (on prépare une solution 2N/5 d'iodure de potassium (66,4 g. IK o/oo titrée comme la solution N/10) ; dissoudre ensuite 6,775 de chlorure mercurique dans 400 cm³ d'eau environ ; dans un ballon jaugé de 1 litre, verser 250 cm³ de solution 2N/5 d'iodure de potassium ; puis la solution de 6,775 g. de Cl_2Hg ; ajouter dans le ballon les eaux de lavage, compléter à 1 litre. Cette liqueur est décinormale en HgI_4K_2).

(2) L'ion $(SCN)^-$ ne gêne pas le dosage des iodures par cette méthode, étant oxydé par le permanganate en milieu alcalin. Quant au mercure, il est séparé lors de la précipitation de l'hydrate de manganèse par l'alcool.

(3) Susceptibles de précipiter 39,75 mg. de cuivre.

(4) Ce corps jaune-brun se forme surtout dans les essais où la dose de cuivre est la plus faible. Il ne se forme jamais en présence du thiocyanate de potassium.

Il s'agit d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanate mercuriques basiques tels que :

$$2(SCN)_2Hg, 3NH_3, H_2O \text{ ou } (NH_2Hg, SCN, 2H_2O)$$

qui à l'ébullition donnent : $(SCN)_2Hg, 2HgO$ (*Traité de Pascal*, 8, 1068).

L'analyse des corps jaune brun obtenus dans les expériences décrites ci-dessus est conforme à ces constitutions. Ces composés mercuriammoniés ne contiennent pas d'iode, et l'éthylènediamine n'intervient pas dans leur constitution ; seuls prennent part à leur formation le thiocyanate d'ammonium et le sel mercurique en milieu basique (sodique, ammoniacal ou en présence d'éthylènediamine).

à augmenter la concentration en iodure, les auteurs (153), on l'a vu, mentionnant qu'il s'agirait d'inhiber la formation de composés renfermant des radicaux $(SCN)^-$, remplaçant les atomes d'iode dans la molécule du complexe. Or, si des composés renfermant de tels groupements prenaient naissance, il en résulterait un *déficit en iode* combiné dans le précipité ; c'est cependant tout le contraire que l'on constate.

La teneur en iode des précipités est sous la dépendance de la proportion des quantités d'iodure mises en œuvre, vis-à-vis de la quantité de thiocyanate introduite.

Pour des quantités moléculairement égales d'iodure et de thiocyanate d'ammonium, le rapport I_4/Cu du précipité, égal à 1 en théorie, croît lorsque le rapport de l'iodure au cuivre mis en œuvre augmente (courbe 1, fig. 3) : autrement dit, le précipité est d'autant plus surchargé en iode que la dose de cuivre mise en œuvre diminue vis-à-vis d'une quantité constante d'iodure introduit. La courbe 2 chiffre le même phénomène lorsque l'on met en œuvre une quantité moléculairement double d'iodure vis-à-vis de celle du thiocyanate d'ammonium.

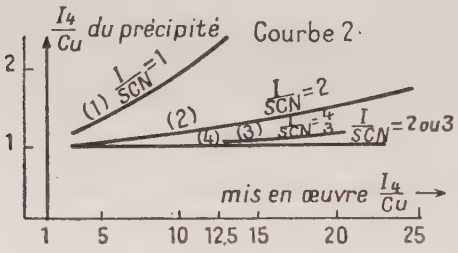

Fig. 3.

D'autre part, si les doses d'iodure et de thiocyanate sont augmentées, vis-à-vis d'une dose de cuivre constante, leur rapport restant constant, le rapport I_4/Cu du précipité va en diminuant pour tendre vers 1.

Les teneurs en *mercure* du précipité suivent exactement les mêmes variations que les teneurs en iode : les précipités présentent vis-à-vis de la quantité théorique ($Hg/Cu = 1$) un excédent, lorsque la précipitation est faite en présence de quantités moléculairement insuffisantes de l'iodure par rapport au thiocyanate.

Les divergences par excès sont encore d'autant plus accusées que les doses de cuivre en œuvre sont plus petites. Il y a donc parallélisme entre la teneur en iode et en mercure des précipités.

Les composés thiocyaniques mercuriques ammoniés cessent de se produire si l'on fait appel non plus au sel d'ammonium, mais au thiocyanate de potassium. La composition du précipité est régulière et stœchiométrique dès lors que l'on fait appel à ce dernier réactif, en doses suffisantes, ainsi que le montrent les courbes 3 et 4 (fig. 3). En même temps, le précipité contient les doses théoriques de mercure quelle que soit la quantité de cuivre mise en œuvre; les doses d'éthy-

lènediamine combinées sont également conformes à la formule théorique, et la constitution du précipité devient celle de la formule théorique HgI_4Cuen_2.

En résumé, lorsque les conditions opératoires sont défavorables, il y a un parallélisme entre les teneurs en iode et en mercure du précipité ; les excédents en iode précipité et en mercure précipité vont de pair et sont proportionnellement plus grands lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont plus petites. Le phénomène est plus net avec le thiocyanate d'ammonium qu'avec le sel de potassium. Quand le thiocyanate de potassium est introduit en quantité suffisante, mais moléculairement inférieure à celle de l'iodure mis en œuvre, la composition des précipités rejoint la formule théorique.

Les conditions opératoires, qui résultent des faits présentés ci-dessus, et qui sont convenables à la précipitation quantitative des sels de mercure ou de cuivre à l'état de l'iodomercurate HgI_4Cuen_2, sont les suivantes :

Mercure. — Le sel mercurique, ($Hg < 110$ mg.) est précipité à froid au moyen de 25 cm³ de liqueur décinormale d'iodure de potassium (16,6 g./l.) et de 25 cm³ de liqueur décinormale de $Cuen_2$.

Cuivre. — A la solution cuivrique ($Cu < 40$ mg.), ajouter 25 cm³ de liqueur N/5 d'éthylènediamine, 25 (ou 50) cm³ de liqueur décinormale de thiocyanate de potassium, 50 ou (75) cm³ de liqueur décinormale d'iodure de potassium, enfin 25 cm³ de liqueur décinormale d'iodomercurate de potassium. La précipitation est faite à froid.

En résumé, suivant les modes opératoires décrits, en vue de la précipitation tant du mercure que du cuivre, sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'étylènediamine, les doses d'iode combiné sont conformes aux chiffres qu'indique la composition théorique du précipité.

Discussion des résultats. — Les variations de composition des précipités que l'on obtient dans la précipitation du mercure d'une part, du cuivre d'autre part, sous forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, conduisent à rapprocher les phénomènes observés dans l'un et l'autre cas.

Dans la précipitation du mercure, les précipités dont la composition diffère de celle de la constitution théorique HgI_4Cuen_2, sont obtenus lorsque la réaction a lieu à chaud en présence d'une quantité d'éthylènediamine insuffisante. Dans ce cas le précipité renferme, par rapport à la composition HgI_4Cuen_2, une quantité d'iode trop faible, ainsi qu'une quantité de cuivre trop faible. La totalité du mercure étant dans le précipité, celui-ci contient évidemment tout le mercure mis en œuvre, de sorte que la proportion de mercure, dans ce précipité, est trop grande.

Si l'on augmente les doses de $Cuen_2$ mises en œuvre, la quantité d'iode précipité augmente, mais il en est de même si la quantité

d'éthylènediamine est augmentée, sans que la quantité de cuivre le soit. Donc, dans l'un et l'autre cas, c'est l'augmentation de la concentration en éthylènediamine qui provoque l'augmentation de la quantité d'iode précipité.

En résumé, d'une part, les précipités dans lesquels la quantité d'iode combiné est trop faible se produisent lorsqu'il y a déficit en éthylènediamine, d'autre part, ces précipités présentent un déficit en cuivre, mais comportent une quantité de mercure théorique.

Augmenter la quantité d'éthylènediamine mise en œuvre, ou opérer à froid, revient à augmenter la concentration en cations $Cuen_2^{++}$.

La diminution de la concentration du milieu en $(Cuen_2)^{++}$ entraîne une diminution du cuivre actif, donc une augmentation de la concentration relative en Hg^{++}. Tout se passe comme si le mercure prenait alors dans le précipité la place du cuivre, et comme si, par voie de conséquence, le composé formé renfermait moins d'iode : il se forme une certaine proportion d'un corps remplaçant HgI_4Cuen_2 et dans lequel il existe moins de cuivre et d'iode.

On constate effectivement que les précipités sont alors de couleur moins accusée pour les fortes doses de mercure, pour lesquelles les essais indiquent un déficit en iode précipité.

C'est le complexe blanc $(HgI_2)_2(Hgen_2)$ décrit par G. Spacu et P. Spacu (46) qui est en cause. Cette substance ne demande en effet, pour sa formation, que 2 atomes d'iode pour un de mercure, au lieu des 4 atomes d'iode que réclame la précipitation de HgI_4Cuen_2.

L'équilibre s'écrit alors sous la forme :

$$(HgI_3)_2)Hgen_2 + 2Cu^{++} + 2I^- + en_2 \rightleftarrows 2HgI_4Cuen_2 + Hg^{++}$$

qui rend compte à la fois de l'influence de l'augmentation de la concentration en iode, ou en cuivre, tendant à déplacer l'équilibre de la gauche vers la droite et de l'influence de la concentration en mercure qui tend à déplacer l'équilibre en sens inverse.

Ainsi, lorsqu'il y a déficit en $(Cuen_2)^{++}$, $(HgI_3)_2(Hgen_2)$ se forme au lieu de HgI_4Cuen_2 combinant une partie du mercure présent en un précipité qui ne contient pas la dose d'iode, ni celle de cuivre, que comporterait HgI_4Cuen_2.

En opérant à l'ébullition, on a d'ailleurs pu pousser les doses de mercure introduit au delà de leur limite théorique, sans que l'iodure rouge I_2Hg reste à l'état de précipité ; pour ces doses de mercure cependant supérieures à la quantité maximum que peut combiner le volume introduit de solution d'iodure à l'état d'ions $(HgI_4)^{--}$, on a encore trouvé, dans le milieu résultant de la séparation du complexe d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, de l'iode libre, dont la quantité semble tendre vers une limite non nulle, à mesure que croissent les doses de mercure mises en œuvre.

La solubilité de HgI_4Cuen_2 ne saurait suffire à expliquer la présence en solution de telles quantités d'iodure en excès ; le produit de solubilité de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine est en effet de $1,7.10^{-4}$ selon Spacu et Margulescu (159). En outre, on ne constate pas la présence de mercure dans le filtrat.

La formation de $(HgI_3)_2Hgen_2$ en revanche rend également compte de cette anomalie apparente. Lorsque les doses de mercure sont en excédent, où tendent à l'être, vis-à-vis de la quantité d'iodure mise en œuvre, l'ion HgI_4^{--} n'existe plus seul en solution : puisque l'iodure rouge formé dans ces conditions se dissout à la température de l'ébullition, l'hypothèse peut être faite qu'à côté l'ion $(HgI_4)^{--}$ prédominant, apparaît l'anion $(HgI_3)^-$, déjà signalé par Maricq (160), et mis en évidence par Spacu et Voicu (47) dans les ammines $(HgI_3)CuPy_4$ et $(HgI_3)CuPy_5$ dérivant du radical $(HgI_3)Cu$ (1).

Dans la précipitation du cuivre, c'est lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont les plus faibles que les anomalies de composition du précipité sont le plus accusées. Le cuivre est précipité en totalité, mais les quantités d'iode et de mercure trouvées, de même que celles d'éthylènediamine, sont en excédent, par rapport à la quantité de cuivre existant dans le précipité, eu égard à la composition théorique HgI_4Cuen_2.

L'hypothèse de la formation de composés renfermant dans leur molécule des radicaux SCN^- est à rejeter. De tels corps :

$$[HgCl_2(SCN)_2](Cuen_2) \text{ et } [HgI_3(SCN)](Cuen_2)$$

ont bien été isolés par G. Spacu et P. Suciu (46) (151) ; mais si de tels composés se formaient, l'ion SCN^- prenant dans leur molécule la place d'un ou deux atomes d'iode, on y trouverait moins d'iode combiné que pour HgI_4Cuen_2, ce qui n'est pas le cas. En outre, les précipités renfermeraient l'ion thiocyanique ; or, la recherche de cet ion dans les précipités, a toujours conduit à des résultats négatifs.

L'explication du phénomène par l'hypothèse de la formation du composé $(HgI_3)_2Hgen_2$ rend compte au contraire des faits observés.

Dans les essais contenant de faibles doses de sel cuivrique, la concentration en ions Cu^{++} étant limitée, et la concentration en ions Hg^{++} prépondérante, il se forme, en plus de HgI_4Cuen_2 qui s'empare du cuivre, de petites quantités de $(HgI_3)_2Hgen_2$, lesquelles entraînent une précipitation supplémentaire de mercure, d'iode et d'éthylènediamine.

---

(1) Divers auteurs ont en outre indiqué un autre complexe du type $2HgI_2.3IK$ ou $I_7Hg_2K_3$ dont l'existence pourrait être mise en cause, l'ion complexe correspondant présentant également un rapport Hg/I plus grand que celui des iodomercurates normaux $(HgI_4)^{--}$ (*Traité de Pascal*, 8, 1036-1038)

Lorsque la concentration en cuivre vient à augmenter, l'équilibre tend au contraire à se déplacer dans le sens de la formation de HgI_4Cuen_2 ; de même lorsque la concentration en iode vient à augmenter.

L'hypothèse de la précipitation surajoutée de $(HgI_3)_2Hgen_2$ cadre également bien avec le fait que l'augmentation de la concentration en thiocyanate fait rétrograder la formation de ce composé : ce réactif agirait ainsi en diminuant l'activité des ions I^- et empêchant la formation de $(HgI_3)_2Hgen_2$.

La nature de la substance blanche observée par G. Spacu et G. Suciu dans le dosage gravimétrique du cuivre se trouve ainsi confirmée (152).

Conclusions. — Pour pouvoir être prise comme base de procédés de microdosage du cuivre, ou du mercure, la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine doit se faire dans des conditions de techniques rigoureuses.

D'une manière générale, elle doit avoir lieu à froid et non à l'ébullition.

La précipitation du mercure est quantitative et stœchiométrique, le précipité répondant à la formule théorique HgI_4Cuen_2 à la seule condition que les quantités de réactifs introduites soient en faible excès par rapport à la quantité de mercure à doser.

La précipitation du cuivre exige l'introduction, en plus des éléments constitutifs du composé HgI_4Cuen_2 à savoir l'éthylènediamine, l'iodure et l'iodomercurate de potassium, d'un thiocyanate qui inhibe la formation du composé $(HgI_2)_2Hgen_2$, lequel augmenterait la teneur en iode du précipité.

Le thiocyanate employé doit être le sel de potassium, de préférence au sel d'ammonium.

En l'occurrence d'un déficit en ions $Cuen_2^{++}$ le précipité obtenu dans la précipitation du mercure présente des teneurs en iode et en mercure inférieures aux quantités que laisse prévoir la formule théorique HgI_4Cuen_2 : cette anomalie, qui apparaît pour de fortes doses de mercure, s'observe en particulier lorsque la réaction de formation du complexe a lieu à la température de l'ébullition.

Dans la précipitation du cuivre, inversement, se manifestent par rapport à la formule théorique HgI_4Cuen_2 des excédents en iode et en mercure précipités, lorsque la dose de cuivre en essai est faible.

La formation du composé $(HgI_3)_2Hgen_2$ rend compte de ces anomalies dans l'un et l'autre cas.

Pour l'em êcher, dans la précipitation du cuivre, il suffit de mettre en œuvre des quantités de réactifs définies et respectant un rapport de :

$$\left(\frac{SCN^-}{I^-}\right) = \frac{1}{3} \text{ à } \frac{1}{2}.$$

II. — Microméthode volumétrique de dosage du cuivre

L'ion cuivrique est précipité sous la forme du complexe HgI_4Cuen_2, en présence d'un excès d'iodure, par l'éthylènediamine et l'iodomercurate de potassium. Le rapport des concentrations en ions thiocyaniques et iode doit être :

$$\left(\frac{SCN^-}{I^-}\right) = \frac{1}{3} \text{ à } \frac{1}{2}.$$

Dans la liqueur-mère, on dose l'ion I^- en excès : après son oxydation à l'état d'iodate, celui-ci libère, en milieu acide et en présence d'iodure, six atomes d'iode par molécule d'iodure mis initialement en œuvre.

Un atome de cuivre qui dissimule quatre atomes d'iode dans le complexe, est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage iodométrique final.

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité du complexe se trouvent, avec l'iodure à doser, les ions *thiocyanique*, *mercurique*, *et de l'éthylènediamine*. Le principe de la méthode de dosage des iodures qui doit être adaptée à ce milieu est le suivant.

L'iodure est oxydé à l'état d'iodate au moyen *d'eau bromée ;* l'excès de brome est réduit au stade du bromure par addition *d'aldéhyde formique* et de lessive *d'hydroxyde de sodium*. Le milieu alcalin résultant est acidifié par *l'acide acétique*, puis l'on ajoute un excès *d'iodure de potassium* qui libère l'iode. Celui-ci est dosé au moyen de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

J'ai montré que diverses substances, parmi lesquelles les dérivés ammoniacaux, s'opposent à l'exactitude du procédé.

L'ion thiocyanique exerce une influence perturbatrice dans la méthode de dosage des iodures telle qu'elle est indiquée ci-dessus.

L'iodate est en effet réduit par le thiocyanate ; en milieu acide faible (acide acétique), la réaction s'arrête à la libération de l'iode :

$$4SCN^- + 6IO_3^- + 8H^+ = 4SO_4^{--} + 6I + CNH + 2H_2O$$

alors qu'en milieu chlorhydrique, la réaction va jusqu'au stade du chlorure d'iode (161) (162) :

$$4SCNK + 6IO_3K + 6ClK + 8ClH = 4SO_4K_2 + 6ICl + 4CNH + 2H_2O + 8ClK.$$

De plus l'iode libéré dans la phase finale du titrage, par réduction de l'iodate par l'iodure en milieu acide, oxyde de thiocyanate en sulfate et cyanure d'iode.

Pour ces raisons, l'élimination de l'ion thiocyanique est nécessaire. Celle-ci est aisément obtenue par l'oxydation au moyen de l'hypobro-

mite ; les thiocyanates en effet sont oxydés par l'hypobromite en milieu alcalin :

$$SCNK + 4BrONa + 2NaOH = SO_4Na_2 + CNOK + 4BrNa + H_2O.$$

Le dosage de l'iodure en présence de thiocyanate devient le suivant :

A la solution à doser (contenant l'iodure et le thiocyanate), est ajoutée l'eau bromée, puis l'on alcalinise par la soude : le thiocyanate est oxydé par l'hypobromite ainsi formé.

L'hypobromite est réduit par le formol, puis l'on acidifie par l'acide acétique (1). Verser enfin la solution d'iodure qui libère l'iode et titrer celui-ci au moyen de liqueur titrée de thiosulfate (2).

L'*ion mercurique* en présence d'iodure perturbe le dosage de ce dernier. En effet, lorsque l'excès de brome est réduit par le formol en milieu alcalin, le mercure est réduit à l'état métallique. Celui-ci absorbe de l'iode lors du dosage final en se dissolvant à l'état d'iodomercurate. La quantité d'iode réduite est d'ailleurs proportionnelle à la quantité de mercure et celle-ci, est, elle-même, proportionnelle à la quantité de cuivre à doser.

Il est aisé d'éviter la réduction du mercure ; j'ai en effet montré qu'elle ne se fait bien que si l'alcalinité du milieu est au minimum normale (3) ; en outre, elle se fait lentement à froid et en milieu peu alcalin ; on l'empêche donc en acidifiant le milieu par l'acide acétique dès que le brome a été réduit par le formol (4).

---

(1) Le bromate éventuellement formé dans la réaction du brome sur la soude n'est pas réduit par l'iodure avec libération d'iode, en milieu peu ionisé (acidité acétique diluée).

(2) *Exemples.* — 1° Diluer 25 cm³ de IK N/10 à 200 cm³. Prise d'essai : 50 cm³. Verser successivement : 35 cm³ d'eau bromée, 5 cm³ de formol (40 o/o) ; 5 cm³ de lessive de soude. Laisser réagir. Ajouter 10 cm³ d'acide acétique, puis 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au cinquième. Titrer au moyen de la liqueur décinormale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ de IK N/10 sont additionnés de 10 cm³ de SCNK N/10 et dilués à 200 cm³. Prise d'essai de 50 cm³. Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser reposer un quart d'heure environ. (Temps nécessaire pour l'oxydation du thiocyanate par l'hypobromité) (163). Ajouter 5 cm³ de formol (40 o/o), laisser réagir. Verser 10 cm³ d'acide acétique, abandonner 5 minutes environ. Ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5 et titrer à l'aide de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

Les résultats de l'un et l'autre titrage sont identiques.

(3) Thèse Pharm. Bordeaux, 1931.

(4) *Exemples.* — 1° 25 cm³ IK N/10 sont additionnés de 25 cm³ de HgI_4K_2 N/10 ; on dilue à 200 cm³. Prise d'essai 25 cm³.

Ajouter : 25 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de formol. Diluer le milieu à 200 cm³ environ ; verser goutte à goutte de la lessive de soude jusqu'à disparition de la coloration jaune du brome. Dans le milieu incolore, verser sans tarder 10 cm³ d'acide acétique. Après quelques minutes, ajouter 10 cm³ de solution

Influence de l'éthylènediamine. — La présence d'éthylènediamine, dans le milieu où l'iodure doit être dosé, entraîne des anomalies et des erreurs dans le titrage.

L'éthylènediamine donne, en effet, un dérivé de substitution bromé ; dans le dosage de l'iodure en présence du chlorhydrate de la base, selon la méthode utilisable dans le cas de la présence de thiocyanate, il se forme, lors de l'alcalinisation sodique, en présence du brome, un précipité jaune, soluble dans un excès de soude, et d'ailleurs redissous par l'addition ultérieure de la formaldéhyde qui décolore le milieu, mais est susceptible de libérer de l'iode de l'iodure dans la phase finale du dosage d'éthylènediamine.

L'élimination de l'éthylènediamine du milieu où sera dosé l'iodure est donc nécessaire.

Les dérivés d'oxydation (nitrites) sont décomposés par l'ébullition en présence de sels ammoniacaux (Bernier et Perron (157)) ; or, ce procédé étant sans effet vis-à-vis des dérivés bromés, est inapplicable au milieu résultant de l'oxydation par le brome, et en outre les iodates sont réduits par les bromures dans de telles conditions.

La précipitation de l'éthylènediamine sous forme de complexe uranique (54) est complète et quantitative ; toutefois l'introduction d'un réactif très acide, fortement chargé en alcool, et contenant des nitrates, est nuisible au dosage ultérieur de l'iodure.

L'*acide silicotungstique* permet d'éliminer l'éthylènediamine avec la plus grande partie du mercure présent.

Le milieu doit présenter une légère acidité (*p*H 6,5 à 5,5) ; afin de rendre la précipitation plus complète, un excès de réactif précipitant est ajouté sous la forme de silicotungstate de sodium. L'acide silicotungstique introduit ne gêne en rien le titrage ultérieur de l'iodure par la méthode oxydimétrique (1).

---

d'iodure de potassium au 1/5. Titrer au moyen de la liqueur décinormale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ IK N/10 sont additionnés de 25 cm³ HgI_4K_2 N/10 et de 25 cm³ SCNK N/10, puis on dilue à 200 cm³. Prise d'essai 25 cm³.

Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser réagir 15 minutes. Diluer à 200 cm³ environ. Verser 5 cm³ de formol, agiter et, le liquide étant incolore, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique. Laisser reposer 5 minutes environ, ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5. Titrer à l'aide de la liqueur de thiosulfate de sodium.

Les résultats de ces titrages sont identiques et se confondent avec les chiffres théoriques.

(1) *Résultats analytiques.* — Les essais portent sur des milieux contenant de l'iodure de potassium, ou de l'iodomercurate avec un excès d'iodure.

1° 25 cm³ IK N/10 dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³, dosage de l'iodure. Versé : 35 cm³ $S_2O_3Na_2$ N/10.

2° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ de solution d'acide silicotungstique à 50 g./l.,

La série d'essais suivants comporte la précipitation, sous la forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, de quantités variables de cuivre.

Aux prises d'essai de la solution cuivrique N/100 (dont 1 cm³ contient 0,318 mg. de cuivre), on ajoute 25 cm³ de solution N/5 d'éthylènediamine, 50 cm³ de solution décinormale de thiocyanate de potassium, 75 cm³ de solution décinormale d'iodure de potassium, enfin 25 cm³ de solution décinormale d'iodomercurate de potassium. Tous ces essais étant complétés au volume de 250 cm³, on prélève 25 cm³ du liquide filtré, sur lesquels on dose l'iodure restant en solution.

L'éthylènediamine est d'abord éliminée.

Aux 25 cm³ prélevés du filtrat l'on ajoute 10 cm³ de liqueur décinormale de soude, puis de la solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. jusqu'à virage du pourpre de bromocrésol. Laisser le précipité déposer. Filtrer, laver au moyen d'une eau de lavage contenant 5 g./l. d'acide silicotungstique, préalablement neutralisés par la soude. Doser l'iodure suivant la technique habituelle.

Chaque essai différent de celui qui le précède par une augmentation de 5 cm³ de la liqueur cuivrique, il s'ensuit que le volume versé de liqueur décinormale de thiosulfate de sodium décroît théoriquement d'un dosage à celui qui le suit par une diminution de :

$$\frac{0{,}318 \times 5}{0{,}265 \times 10} = 0{,}6 \text{ cm}^3.$$

Tel est bien en effet le résultat observé.

Le procédé étudié convient donc au micro-dosage du cuivre.

Méthode de micro-dosage du cuivre. — *Remarques préliminaires.* — Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20 (dont 1 cm³ mesure : 0,1325 mg. de cuivre).

L'éthylènediamine est éliminée comme suit :

On détermine d'abord le volume de solution d'acide silicotungsti-

---

dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³ ; dosage de l'iodure (méthode 1°). Même volume de liqueur $S_2O_3Na_2$ N/10.

3° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ en N/10 + 25 cm³ HONa N/10 + solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. en quantité suffisante pour virage du bleu de bromothymol (*p*H 6 environ). Complété à 200 cm³. Prise d'essai : 50 cm³. Dosage de l'iodure (méthode 1). Même volume de liqueur $S_2O_3Na_2$ N/10.

4° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_4K_2 N/10. Complété à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Titrage de l'iodure. Versé 40 cm³ $S_2O_3Na_2$ N/10.

5° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_4K_2 N/10 + 50 cm³ en N/10. Compléter à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Ajouter 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis de la solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. en quantité suffisante pour obtenir une acidité de *p*H 5 à 6,5 (indicateur bleu de bromothymol). Filtrer, laver avec une solution diluée et neutre de silicotungstate de sodium. Dosage de l'iodure, dans le liquide filtré et acidifié par l'acide chlorhydrique Mêmes volumes versés de liqueur $S_2O_3Na_2$ en 4° et 5°.

que à 50 g./l. nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décinormale de soude et obtenir une acidité de *p*H 5,5 à 5 (pourpre de bromocrésol) : ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Le liquide filtré du complexe iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre est additionné de 10 cm³ de solution décinormale de soude et du volume précédent déterminé de solution d'acide silicotungstique : la précipitation de l'éthylènediamine est ainsi réalisée grâce à l'excès de silicotungstate de sodium et à l'acidité convenable (*p*H 5,5 à 6 environ).

Le précipité de silicotungstate de l'amine peut être filtré, et lavé au moyen d'une liqueur de lavage diluée de silicotungstate de sodium (*p*H 5,5 à 6). Il est préférable de compléter le milieu de la précipitation à un volume donné et de prélever une partie aliquote du filtrat ; ainsi sont évitées les erreurs dues aux lavages et à l'éventuelle redissolution de petites quantités d'éthylènediamine par solubilisation ou par hydrolyses du complexe silicotungstique.

Réactifs particuliers (1). — Liqueur d'éthylènediamine environ N/20.

(2) Liqueur iodomercurique : 1 g. de chlorure mercurique et 10 g. d'iodure de potassium par litre.

(3) Solution d'acide silicotungstique à 50 g. par litre, titrée par rapport à 10 cm³ de liqueur décinormale de soude en présence de pourpre de bromocrésol. Noter le volume nécessaire à l'obtention d'une solution de silicotungstate de sodium de *p*H 5 environ (15 cm³ environ).

(4) Eau bromée : 10 cm³ de brome et 20 g. de bromure de potassium par litre.

(5) Solution de formaldéhyde à 400 g. par litre.

Mode opératoire. — La solution de cuivre à doser (Cu < 2,5 mg.), à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée (au bain-marie, bécher 50 ou 100 cm³).

Précipitation du cuivre. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajouter 5 cm³ de liqueur d'éthylènediamine N/20, 5 cm³ de liqueur de thiocyanate de potassium N/20, enfin 10 cm³ du réactif iodomercurique. Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Après précipitation, laisser reposer deux heures au moins (le bécher étant couvert). Filtrer.

Elimination de l'éthylènediamine. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55). Ajouter 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis le volume, précédemment déterminé, de solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³ laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250). Ajouter : 25 cm³ d'eau bromée ; agiter ; 2,5 cm³ de lessive de soude (1,33) ; agiter ; laisser reposer 15 minutes environ ; ajouter 50 cm³ d'eau environ, puis 5 cm³ de formol. Agiter. Après décoloration totale, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique crist. Laisser reposer 5 à 10 minutes. Verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au dixième.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium (en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titrage de la liqueur iodomercurique. — On détermine d'autre part le titre de la liqueur iodomercurique à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³ que l'on traite comme indiqué ci-dessus (titrage). Soit N′ cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20 ; ce volume corrigé pour tenir compte des dilutions devient :

$$N = \frac{N' \times 20 \times 50}{25 \times 55}.$$

Calcul. — Cuivre mesuré :

$$\frac{(N - n) \times 0{,}1325 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0{,}1822\ (N - n)\ \text{mg}.$$

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosages.

Cu mis en œuvre mg.	Volume de $S_2O_3Na_2$ N/20 versé cm³	N — n trouvé cm³	N — n théorique cm³	Cu trouvé mg.
0	N = 44,8			
0,0795	n = 44,4	0,4	0,44	0,0729
0,149	44	0,8	0,87	0,1458
0,318	43,1	1,7	1,75	0,3097
0,3975	42,6	2,2	2,18	0,4008
0,477	42,2	2,6	2,62	0,4737
0,636	41,3	3,5	3,49	0,6377
0,954	38,8	6	5,94	1,0932
1,113	38,6	6,2	6,11	1,1296
1,1925	38,2	6,6	6,55	1,1202
1,272	37,8	7	6,97	1,275
1,431	36,9	7,9	7,85	1,439
1,51	36,4	8,4	8,29	1,530
1,59	35,0	8,75	8,73	1,594

Application du dosage du cuivre dans les aciers. — Ce procédé est adopté au microdosage du cuivre dans les aciers, selon le mode opératoire suivant qui comporte quelques variantes et perfectionnements de détail par rapport à la technique précédente.

Le sulfure de cuivre est isolé et calciné en creuset de quartz (1). Il est attaqué par l'acide nitrique, puis on évapore plusieurs fois après addition d'acide chlorhydrique (NF A06-306). Reprendre par 5 cm³ de liqueur titrée d'éthylènediamine normale, étendre à 15 cm³ par de l'eau ; filtrer (oxyde de fer, etc.), laver en recevant dans une fiole jaugée de 50 cm³. Prélever une prise d'essai (5 à 50 cm³, telle que l'on ait 2,5 mg. de cuivre environ), que l'on verse dans un bécher 50 cm³. Evaporer à sec, au bain-marie, reprendre par quelques gouttes d'eau, évaporer de nouveau à sec.

Précipitation du cuivre. — Reprendre par 5 cm³ de liqueur titrée d'éthylènediamine N/20. Ajouter 5 cm³ de liqueur N/20 de thiocyanate de potassium, 10 cm³ de réactif iodomercurique et 5 cm³ d'eau. Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Laisser reposer (18 heures, le bécher étant couvert). Transvaser (sans laver) dans un tube à centrifugation, centrifuger, recevoir le liquide dans un bécher de 50 cm³. Prélever 22,5 cm³ du liquide clair, que l'on reçoit dans un tube à centrifuger.

Elimination de l'éthylènediamine et du mercure. — Ajouter 1 cm³ de liqueur normale de soude et 5 cm³ de solution d'a. silicotungstique (à 150 g./l.) (2). Le volume total est ainsi 28,5 exactement. Laisser déposer (au moins 2 heures), centrifuger, décanter sur un petit filtre en recevant le liquide clair dans un petit bécher (50 cm³); prélever 25 cm³ de liquide que l'on reçoit dans un erlenmeyer (300 cm³). Ajouter 20 cm³ d'eau ; 2,5 cm³ de soude (1,33), porter à l'ébullition que l'on maintient 10 minutes environ. Refroidir à la température ordinaire.

Titrage. — Ajouter 25 cm³ d'eau bromée, agiter; 2,5 cm³ de lessive de soude (1,33), agiter. Laisser au repos 15 minutes environ ; ajouter 50 cm³ d'eau environ, puis 5 cm³ de formol. Agiter jusqu'à décoloration totale, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique crist. Laisser reposer 5 à 10 minutes. Verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au dixième. Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium (en présence d'empois d'amidon). Soit *n* cm³ versés.

Le titrage de la *liqueur iodomercurique* est fait comme indiqué ci-dessus. Soit N′ cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium.

$$N = N' \times \frac{22,5}{28,5}.$$

---

(1) Attaque selon la Norme Afnor A06 306. Pour les aciers au tungstène, attaquer en présence d'acide nitrique et filtrer pour séparer l'oxyde tungstique, neutraliser par l'ammoniaque, acidifier par l'acide sulfurique. Précipiter par le thiosulfate de sodium (cf. Norme mentionnée) : il est utile de réduire par le sulfite de sodium avant la précipitation par le thiosulfate.

(2) Liqueur telle que, si dans 5 cm³ de celle-ci, l'on verse 1 cm³ de soude normale, le *p*H de mélange est de 5 environ (virage du pourpre de bromocrésol).

Cuivre mesuré :

$$\frac{(N-n)\times 0{,}1525\times 28{,}5}{22{,}5} = 0{,}1678\,(N-n)\ \text{mg. Cu.}$$

Le procédé de micro-dosage volumétrique du cuivre, ainsi appliqué aux aciers, et considéré comme méthode d'étalonnage, a servi à déterminer avec précision la teneur en cuivre de divers aciers, et à établir le bien-fondé des techniques colorimétriques rapides, publiées d'autre part (tableau).

MESURES COMPARATIVES SUR DIFFÉRENTS ACIERS (1)

1 Ni	2 Cr	3 Mo	4 W	5 V	6	7	8	9	10	11 en spectro
0,11	5	1,4	18	0,4	0,05	0,06	0,06	0,05		
0,11	3,2	0	13	0	0,136	0,13	0,12	0,136		
0,156	4,5	7	1,75	0,9	0,07	0,08	0,08	0,10		
0,28	30	0	0	0	0,02	0,02	0,03	0,04		
0,3	19	0	0	0	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	
0	14	0	0	0	0,02	0,015	0,02	0,02	0,02	
0,225	0,9	0,2	0	0	0,2	0,205	0,15	0,2		
0,25	17	0	0	0	0,06	0,06	0,07	0,07	0,070	
0,15	4,5	0,6	1,9	0,6	0,045	0,05	0,06	0,07		
0,20	7,5	0,3	0	0	0,07	0,08	0,08	0,085	0,09	
0,175	0,9	0,2	1,8	0	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09
0,45	0,8	0,3	0	0	0,13	0,16	0,16	0,16		0,137
0,15	0,8	0,3	0	0	0,23	0,23	0,23	0,23		0,2
0,5	30	0	0	0	0,022	0,03	0,04	0,06		
0,15	0,8	0,3	0	0	0,125	0,13	0,14	0,14		
2,7	1	0,5	0	0	0,073	0,07	0,07	0,1		0,08
4	1	0,5	0	0	0,074	0,07	0,075	0,08		0,075
3,9	1	0,5	0	0	0,022	0,02	0,02	0,03		0,028
2,83	0,9	0	0	0	0,062	0,05	0,06	0,08		
3,46	2	0	0	0	0,031	0,04	0,04	0,07		
4,5	1,5	0	0	0	0,07	0,07	0,07	0,07		0,086
3,4	1,1	0	0	0	0,12	0,13	0,12	0,12	0,115	0,142
0	0	0	0	0	0,078	0,075	0,08	0,08		
0	4,4	0	17	1,3	0,046	0,04	0,03	0,03		
0,3	13	0	0	0	0,06	0,07	0,07	0,08		
3,2	0,8	0,4	0	0	0,12	0,11	0,13	0,13		0,11
0	0,124	0,14	0	0	0,613	0,60	0,60	0,65		
0	0,20	0,13	0	0	0,55	0,53	0,52	0,585		
0	0,47	0,145	0	0	0,56	0,57	0,59	0,6		
0	2,7	0	3,3	0,4	0,11	0,12	0,11	0,125		

(1) Col. 6 : Microdosage volumétrique (méthode étalon). Col. 7 : Dosage colorimétrique au diéthyldithiocarbamate. Col. 8 : Dosage colorimétrique au thiocyanate de cuivre-pyridine (M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945 [5], **12**, 457). Col. 9 : Méthode pondérale à la salicylaldoxime (M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 201). Col. 10 : Méthode colorimétrique à l'acide rubéanique et Col. 11 : Méthode spectrographique (Dosages faits aux Aciéries d'Ugine (CASTRO et PHÉLINE (164)).

III. — Annexe : extension au microdosage volumétrique du mercure

Cette étude constitue une application occasionnelle et une extension des travaux concernant le dosage du cuivre, et faisant l'objet de l'exposé précédent.

Ainsi qu'on l'a vu, le mercure peut être dosé volumétriquement de la manière suivante :

L'ion mercurique, amené à l'état d'iodomercurate, est précipité sous la forme du complexe HgI_4Cuen_2 au moyen de l'éthylènediamine et des ions cuivriques. Dans la liqueur-mère, est déterminé l'iode I en excès : celui-ci, étant oxydé à l'état d'iodate, libère en milieu acide et en présence d'iodure, six atomes d'iode par molécule d'iodure initiale.

Un atome de mercure, se combinant à 4 atomes d'iode, est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage final.

Il a été établi que la précipitation du mercure à l'état d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, est régulière et quantitative si les quantités de réactifs introduites soŋt en faibles excès par rapport à la quantité de mercure à doser. En particulier, la concentration en éthylènediamine doit dépasser la limite théorique minimum et la précipitation se faire de préférence à froid.

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité de l'iodomercurate complexe, se trouvent avec l'iodure à doser *les ions cuivriques* et l'*éthylènediamine* introduite en excès.

L'influence de l'éthylènediamine sur le dosage des iodures a déjà été étudiée ci-dessus.

Influence du cuivre. - Appliquée en présence de sels cuivriques la méthode d'oxydation au moyen du brome conduit à un titrage impraticable : lorsque l'iodate formé est réduit par l'iodure de potassium en milieu acétique, la réaction de l'iodure sur le sol cuivrique : $3I + Cu^{++} \rightleftarrows ICu + I_2$, est inhibée, et il n'apparaît que très peu d'iodure cuivreux.

Lors du dosage par la liqueur de thiosulfate, après décoloration du bleu de l'amidon, le milieu ne tarde pas à bleuir à nouveau, en même temps qu'apparaît de l'iodure cuivreux, et ces phénomènes successifs se poursuivent lentement jusqu'à ce que la totalité du cuivre soit précipitée sous forme d'iodure cuivreux.

Si à une solution cuivrique, sont ajoutés le formol et la soude, puis l'acide acétique et l'iodure alcalin, il apparaît de l'iode libre, mais pas ou peu de précipité d'iodure cuivreux. Cet iode étant saturé par le thiosulfate, il se libère à nouveau de l'iode en même temps que se développe la précipitation de l'iodure cuivreux. L'aldéhyde formique

seul, dans le milieu cuivrique, traité par l'iodure alcalin en milieu acétique, ne gêne d'ailleurs aucunement le dosage.

B. Park (165) a observé ces phénomènes d'inhibition de la réaction des iodures et des sels cuivriques en milieu acétique, et les attribue à une diminution de vitesse de cette réaction, liée à une diminution de la concentration en ions-hydrogène et de l'activité ou de l'ionisation des ions cuivriques, en rapport avec la présence de sels nuisibles.

L'on sait également (Traube, Walker et Dover (1)), que la réduction des sels cuivriques par l'iodure se fait mal en milieu dilué et que la précipitation de l'iodure est lente; la réaction est une réaction d'équilibre, l'iode libéré s'opposant à la dissociation de l'iodure cuivrique.

En résumé dans le titrage de l'iodate en présence du sel cuivrique celui-ci libère lentement l'iode, faussant ainsi le dosage de l'iodate par excès et le rendant impraticable.

Lorsque l'on élimine l'éthylènediamine par les acides silico ou phosphotungtiques, le cuivre est, en majeure partie, précipité en même temps que la base, sous forme de silico ou phosphotungstate complexe d'éthylènediamine et de cuivre.

Comme dans le cas du dosage du cuivre, la précipitation a lieu en milieu légèrement acide (*p*H 5,5 à 6) et un excès de réactif précipitant est ajouté sous forme de sel de sodium de l'hétéropolyacide tout comme pour la précipitation de l'éthylènediamine seule.

L'effet nuisible des petites quantités de sel cuivrique, qui peuvent avoir échappé à la précipitation avec l'éthylènediamine, est annihilé en introduisant, dans le milieu où sera titré l'iode, du pyrophosphate de sodium. Kolthoff et Cremer (166), Kapur et Verma (167), Swift et Lee (168), ont en effet montré que ce sel empêche la réaction de l'iodure sur le sel cuivrique en complexant ce dernier ; et qu'alors les iodates peuvent être titrés en présence de l'ion cuivrique, sans que celui-ci réagisse avec l'iodure (2).

La série d'essais suivants comporte la précipitation, sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, de quantités variables de mercure.

Des volumes variables de liqueur centinormale de chlorure mercurique sont additionnés de 25 cm^3 de liqueur décinormale d'iodure de potassium, puis de 25 cm^3 de réactif décinormal de $Cuen_2$. La réaction étant faite à froid dans des ballons jaugés de 200 cm^3, l'on complète à ce volume. Après filtration, on procède au dosage de l'iodure à l'aide de 50 cm^3 du liquide filtré.

L'éthylènediamine est d'abord éliminée.

---

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, 8, 406.

(2) Les citrates, préconisés par Hume et Kolthoff (169), ne nous ont pas donné de résultats encourageants, vu sans doute l'ionisation minérale assez forte du milieu.

Aux 50 cm³ du filtrat, on ajoute 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis la quantité voulue de solution d'acide silicotungstique à 50 g /l. nécessaire pour amener l'acidité du milieu à *p*H 5,5 à 6 (soit 15 cm³, volume déterminé par saturation de 10 cm³ de liqueur décinormale de soude par la solution d'acide silicotungstique en présence de pourpre de métacrésol, ou mieux à l'aide du potentiomètre). On laisse déposer le précipité.

Filtrer, laver au moyen d'une eau de lavage contenant 5 g./l. d'acide silicotungstique préalablement neutralisé par la soude.

Doser l'iodure par la méthode habituelle :

Ajouter 25 cm³ d'eau bromée, 5 cm³ de formol et 5 cm³ de soude. Puis 10 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ d'une solution à 100 g./l. de pyrophosphate de sodium et 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 100 g./l. Titrer l'iode libéré au moyen de la liqueur décinormale de thiosulfate de sodium.

Pour 5 cm³ de solution mercurique à 1 cm³ = 1 mg. Hg l'on verse le volume théorique soit 3 cm³ de liqueur de thiosulfate N/10.

Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20 ; 1 cm. de cette liqueur mesure 1/2 400 = 0,4166 mg. de mercure. Les quantités d'iodure, d'éthylènediamine et de cuivre à mettre en œuvre doivent être telles que chacun de ces réactifs soit en léger excès théorique ; les doses de cuivre et d'éthylènediamine peuvent et doivent être en assez large excès.

On détermine tout d'abord le volume de solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décinormale de soude en présence de pourpre de bromocrésol ; ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Mode opératoire. — La solution de mercure à doser (Hg < 20 mg.) à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée à douce température (sur le bain-marie).

Précipitation du mercure. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajouter 10 cm³ de liqueur N/20 d'iodure de potassium et 10 cm³ de réactif décinormal $Cuen_2$. Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Laisser reposer deux heures au moins (le bécher étant couvert). Filtrer.

Elimination de l'éthylènediamine et du cuivre. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55 cm³). Ajouter 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis le volume précédemment déterminé de la solution d'acide silicotungstique à 50 g./l. (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³ ; laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250 cm³). Ajouter 25 cm³ d'eau bromée ; agiter ; ajouter 5 cm³ de formol, puis 2,5 cm³ de lessive de soude. Agiter.

Après décoloration totale, ajouter 10 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ de solution de pyrophosphate de sodium à 100 g./L. et 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au dixième.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium (en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titrage de la liqueur N/10 d'iodure de potassium. — On détermine d'autre part le titre exact de la liqueur d iodure alcalin à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³. Soit N' cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20 ; ce volume corrigé pour tenir compte des dilutions devient :

$$N = \frac{N' \times 20 \times 50}{25 \times 55}$$

Calcul. — Mercure mesuré :

$$\frac{(N - n) \times 0{,}4166 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0{,}5728\ (N - n)\ \text{mg.}$$

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosages (dans lesquels les volumes de la liqueur de précipitation de HgI_4Cuen_2 sont complétés à 55 cm³, dont on a prélevé 50 cm³ pour le dosage). $Hg = 0{,}5041\ (N - n)$ mg.

Hg mis en œuvre mg.	Volume de $S_2O_3Na_2$ N/20 versés cm³	$N - n$ trouvé cm³	$N - n$ théorique cm³	Hg trouve mg.
0	$N = 45{,}55$			
2,952	$n = 39{,}55$	6	5,85	3,024
5,904	33,55	12	11,9	6,049
8,856	28	17,55	17,55	8,856
11,808	22	23,55	23,4	11,87
14,750	16	29,55	29,3	14,9
17,712	10,2	35,35	35,15	17,8

Conclusions

La formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, principe de la méthode analytique de dosage volumétrique du cuivre, ou du mercure, a été étudiée.

A côté du composé HgI_4Cuen_2 cherché, la substance $(HgI_3)_2Hgen_2$ est susceptible de se former, et par suite, impurifiant le premier composé, de rendre les dosages erronés.

Les conditions opératoires propres à l'obtention du composé recherché ont été précisées.

Ces résultats ont permis la mise au point d'un procédé nouveau de microdosage volumétrique du cuivre, qui, par sa sensibilité et sa rapidité, l'emporte sur les techniques jusqu'ici décrites.

Cette méthode a servi à l'étalonnage d'aciers divers du point de vue de leur teneur exacte en cuivre, et par suite à l'étude de nos techniques rapides de dosage colorimétrique du cuivre, publiées d'autre part, et à l'étude du dosage du cuivre par voie spectrographique.

Accessoirement les résultats acquis nous ont amené à élaborer une technique de micro-dosage du mercure, qui atteint la sensibilité jusqu'ici réservée aux seules méthodes colorimétriques. Comme ces dernières, cette méthode rapide et précise s'applique aux problèmes posés par l'hygiène et la toxicologie industrielles.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSIONS

1° Les hétéropolyacides (acides silico et phosphotungstiques, acide phosphomolybdique) donnent, avec plusieurs cations amminés métalliques (cations d'une base organique et d'un ion métallique polyvalent) des précipités contenant à la fois l'ion métallique et la base.

De tels complexes n'étaient connus que relativement au cobalt ou au chrome, et à l'éthylènediamine ; leur constitution (selon Spacu et Nicolaescu) serait-t-elle que l'acide silico-12-tungstique y apparaît comme octo-acide, les acides phospho-12-tungstique et phospho-12-molybdique comme hepta-acides. Souchay a fait usage de quelques combinaisons argentipyridinées. Aucune doctrine générale n'était tirée de ces faits épars, aucune application n'était envisagée.

J'ai montré que la précipitation de ces combinaisons est une réaction générale à plusieurs cations métalliques et bases organiques, et non spéciale aux quelques métaux mentionnés ci-dessus (1).

De la connaissance des sels complexes insolubles ainsi mis en lumière résultent des applications concrètes dont il sera donné quelques exemples.

2° Les sels complexes insolubles de l'éthylènediamine, ou de la pyridine, et des cations métalliques concernés, se forment en milieu très peu acide, proche de la neutralité (*p*H 4,5 à 6,5) ; dans ces conditions l'hétéropolyacide de la série 12 peut être partiellement dégradé, selon sa tendance propre à l'hydrolyse, celle-ci débutant, on le sait, à un *p*H plus acide pour les phospho-acides que pour l'acide silicotungstique.

Les précipités sont dès lors constitués du sel de métal-ammine de la série 12, s'ils se forment en milieu d'acidité supérieure au seuil de

(1) Chapitre premier.

décomposition de l'hétéropolyacide (cas de l'acide silicotungstique) et dans le cas contraire, des produits de la scission de l'hétéropolyacide (cas de l'acide phosphotungstique et surtout de l'acide phosphomolybdique). La constitution du précipité porte alors la marque de cette décomposition hydrolytique, qui s'accuse par la variation du rapport caractéristique de la série ; elle montre la présence éventuelle de tungstate ou de molybdates de métaux lourds, en particulier sous les formes paratungstiques et paramolybdiques, lorsque ces dernières sont insolubles.

3° Ont été caractérisés les sels suivants, nouvellement mis en lumière. Le silicotungstate de *cuivre* et d'éthylènediamine s'obtient en milieux de *p*H 4,5 à 6 et est nettement défini par la formule :

$$SiO_2,\ 12WO_3\,;\ 2CuO,\ 4en,\ \text{ou}\ [Si(W_2O_7)_6H_4](Cuen_2)_2\,;$$

en milieu tamponné et à l'ébullition, on note la formation d'un peu de sel de la série 11.

Le silicotungstate de cuivre pyridiné, formé dans des conditions analogues, est une poudre cristalline bleu foncé :

$$SiO_2,\ 12WO_3,\ 2CuO,\ 8py.$$

La composition des phosphotungstates et phosphomolybdates cuivriques variable selon les conditions de formation, soit par exemple :

$$P_2O_5,\ 22WO_3,\ 5CuO,\ 8en,$$

est sous la dépendance de l'hydrolyse alcaline : au voisinage de la neutralité se forment des complexes de teneurs abaissés en WO_3 ou MoO_3, et qui montrent des basicités supérieures à la triacidité de la série 12 initiale.

Parmi les sels *d'argent*, les silicotungstates se rapprochent des formules :

$$SiO_2,\ 12WO_3,\ 2Ag_2O,\ 4en \text{ et } SiO_2,\ 12WO_3,\ 2Ag_2O,\ 8py$$

plus ou moins mélangés du sel acide du type $|\ Si(W_2O_7)_6H_6\ |\ (Ag_2en_2)$. La constitution des phosphotungstates et phosphomolybdates fait l'objet des mêmes remarques que pour les sels cuivriques : on a obtenu, par exemple, un composé précipité de formule donnée par l'analyse :

$$P_2O_5,\ 21WO_3,\ 3Ag_2O,\ 7en.$$

Le silicotungstate de *nickel* et d'éthylènediamine :

$$SiO_2,\ 12WO_3,\ 2NiO,\ 4en$$

est nettement individualisé. Les phosphotungstates et phosphomolybdates sont des mélanges nettement surchargés de tungstates et de molybdates ; toutefois, en milieu tamponné, la constitution :

$$P_2O_5,\ 21WO_3.\ 4NiO,\ 8en$$

a été observée.

Le silicotungstate de *mercure* et d'éthylènediamine présente une composition très voisine de la formule normale :

$$SiO_2, 12WO_3, 2HgO, 4en ;$$

l'hydrolyse de l'hétéropolyacide entraîne la formation du sel de la série 11.

Le composé pyridiné répond sensiblement à la formule :

$$SiO_2, 12WO_3, 2HgO, 6py.$$

Les phosphotungstates de mercure et de chacune de ces deux bases, obtenues en milieux voisins de la neutralité, sont des sels mixtes où paraît prédominer le composé de la série 11.

Les sels de *bismuth* donnent, avec l'acide silicotungstique et la thiourée, des précipités jaunes, dont la constitution, d'ailleurs sous la dépendance du *p*H, répond en milieu voisin de la neutralité à la formule :

$$| Si(W_2O_7)_6H_4 | (Bith_3)_2 ;$$

et en milieu acide à la formule :

$$| SiO_2, 12WO_3 | 2Bi_2O_3, 16th.$$

Le phosphate de bismuth et de thiourée répond en milieu acide à la constitution : $P_2O_5, 24WO_3, Bi_2O_3, 12th$, correspondant au sel bismuthique normal $[P(W_2O_7)_6H_4]Bi$. En milieu d'acidité N/5 environ c'est le sel, correspondant au silicotungstate écrit ci-dessus, que l'on obtient :

$$[P(W_2O_7)_6H_4]_2(Bith_3)_3.$$

Enfin, en milieu peu acide la composition se rapproche de la formule $P_2O_5, 24WO_3, 2Bi_2O_3, 12th$.

Les sels *stanniques* conduisent, en milieu acide (*p*H 0 à 1), à des complexes de l'hexaméthylènetétramine de formules voisines de :

$$SiO_2, 12WO_3, 4SnO_2, 4hex \text{ et } P_2O_5, 24WO_3, 8SnO_2, 8hex.$$

L'acide phospho-18-tungstique fournit des complexes bismuthiques et stanniques de formules homologues.

La formation de complexes *zinciques* et *cadmiques* a été mise en évidence, dans lesquels il apparaît une co-précipitation d'hydrates de de zinc ou de cadmium, et du silicotungstate de la base (éthylènediamine ou pyridine).

4° Ainsi est mise en lumière la formation des complexes des hétéropolyacides avec les cations amminés-métalliques, réaction qui se présente non comme exceptionnelle et spéciale au chrome, au cobalt, à l'argent, mais bien généralisable à plusieurs autres ions métalliques.

Parmi toutes ces combinaisons, celles où interviennent l'acide silico-12-tungstique sont tétra-basiques ; de même, la constitution des phosphotungstates du bismuth et de thiourée, ou d'étain et d'hexaméthylènetétramine, qui s'obtiennent en milieu franchement acide, est celle de combinaisons de la série 12. Les précipités présentent des basicités supérieures à la tribasicité lorsqu'est intervenue l'hydrolyse par *p*H croissant de l'ion complexe de l'hétéropolyacide, et le nombre des substitutions va en croissant à mesure que le *p*H du milieu de précipitation augmente.

Ainsi, le nombre élevé de substitutions, qui caractérise les phosphotungstates et les phosphomolybdates obtenus en milieu peu acide, et à un degré moindre certains silicotungstates, n'est pas un argument en faveur d'une acidité élevée des acides de la série 12 correspondante.

L'exaltation de la basicité constitue la marque de l'hydrolyse, laquelle tend à former en particulier les sels de la série 11, octo ou hepta-acides, et les produits d'hydrolyse (tungstates et molybdates). La constitution des complexes cobaltiques et chromiques répond à ces lois qui en font des sels, non des hétéropolyacides de la série 12, mais des combinaisons de séries de dégradation hydrolytique.

Ces faits sont d'ailleurs en accord avec les plus récentes acquisitions, obtenues par la méthode polarographique en particulier.

5° Les réactions de formation des complexes des hétéropolyacides et des cations métal-amminés sont susceptibles de diverses applications analytiques. Ainsi, l'on pourrait envisager des modes de séparations ou de dosage mettant à profit la précipitation des silicotungstates bien caractérisés, par exemple de cuivre et d'éthylènediamine, ou des sels homologues de nickel, de cobalt, etc...

De tels procédés ne s'imposent toutefois pas vu la pluralité de nos moyens analytiques modernes ; mais en outre, de telles séparations sont rarement totales (1).

Si l'on considère en effet les amines elles-mêmes, alors que de nombreuses données de la littérature porteraient à croire que leur précipitation classique par les acides silico et phosphotungstiques est totale, sinon régulièrement stœchiométrique, on montre qu'au contraire il n'en est pas ainsi dans la majorité des cas. L'influence prépondérante de l'acidité du milieu est mise en évidence et chiffrée.

Les conditions optimum de précipitation des bases aminées étant ainsi précisées, sont étudiées celles de la séparation des bases et des métaux engagés sous forme des cations amminés : ainsi, la séparation du silicotungstate de cuivre et d'éthylènediamine est pratiquement totale à *p*H 5 à 6,5.

---

(1) Chapitre II.

La précipitation des métaux sous la forme de ces complexes silico ou phosphotungstiques pourrait, semble-t-il, s'appliquer à plus d'un exemple. Les buts poursuivis, visant quelques problèmes posés par l'analyse métallurgique, ont incité à étudier plus particulièrement la séparation du mercure d'une part, du cuivre d'autre part, sous la forme des complexes métal-amminés de l'éthylènediamine (1).

6° Ainsi, les combinaisons nouvellement décrites ont suscité des techniques opératoires de principes originaux, lesquelles ont permis de résoudre des problèmes de l'analyse métallurgique, et cela avec des avantages de précision, de commodité, de rapidité vis-à-vis des techniques jusqu'ici utilisées. Il est vraisemblable que des applications de cette voie nouvelle, autres que celles envisagées dans ce travail sont possibles.

7° En vue du dosage de petites quantités de métaux, le mode de séparation sous forme de complexe silico ou phosphotungstique est avantageux : l'ion métallique précipite en effet, entraîné dans un précipité que l'on peut enrichir en sel insoluble de la base organique aminée : ce précipité est donc maniable, et les risques de pertes et d'erreurs analytiques sont diminués.

8° Une application des complexes décrits a trait à la détermination du bismuth dans les métaux antifriction (2).

Cet élément est séparé sous forme de phosphotungstate de bismuth-thiourée, et cette réaction est spécifique du bismuth : les sels de cuivre et à un moindre degré les sels, d'étain, empêchent la précipitation.

La quantité importante de précipité qui correspond à la dose de bismuth en œuvre, rend aisée la séparation des petites quantités de cet élément, auxquels ce procédé est par nature tout adapté.

Une réaction analytique nouvelle du bismuth, fondée sur la coloration que donne un réactif silicotungstique-rubéanique, se prête, non seulement à la diagnose de cet élément, mais aussi à son dosage colorimétrique.

Le dosage du bismuth en petites quantités dans les métaux est une opération longue, fastidieuse, peu précise, lorsqu'il est fait appel aux techniques classiques. Le mode opératoire proposé, basé sur le principe de la séparation du bismuth sous la forme du complexe mentionné, suivi d'une détermination colorimétrique résoud ce problème avec rapidité et précision.

9° C'est au cas concret de l'analyse sidérurgique qu'est appliqué le mode de séparation de l'étain sous forme de silicotungstate d'étain-hexaméthylènetétramine : il s'agit du dosage de petites quantités

(1) Il est indiqué dans l'introduction que c'est précisément une observation relevant de ce travail qui a mis sur la voie de l'étude d'ensemble des complexes envisagés.

(2) Chapitre III.

d'étain (inférieures à 0,05 o/o par exemple). Ce problème difficile est actuellement résolu par le moyen de longues et pénibles séparations, celles-ci se terminant par la pesée de l'oxyde stannique. Cette méthode présente, outre ces inconvénients, celui d'aboutir à la pesée portant sur quelques milligrammes seulement, d'un oxyde stannique de pureté douteuse, donc surchargé.

La précipitation sous forme du silicotungstate, qui sépare l'étain de nombreux autres éléments, non seulement allège le mode opératoire, mais encore permet de remplacer la pesée finale de l'oxyde stannique par une détermination néphélométrique au moyen du cupferron. Cette méthode s'adapte évidemment bien au dosage de petites quantités d'étain.

10° Le microdosage du cuivre a été étudié par le moyen d'une micro-méthode volumétrique. On a mis à profit la précipitation du cuivre sous forme du complexe, déjà connu, d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine HgI_4Cuen_2. Le dosage du cuivre est ramené à celui de l'iode combiné.

Ce principe a suscité l'étude expérimentale de la précipitation de l'iodomercurate de cuivre-éthylènediamine. Les conditions opératoires ont été précisées afin que le complexe cherché HgI_4Cuen_2 ne soit pas impurifié par la précipitation parasite de la substance : $(HgI_3)_2(Hgen_2)$. De cette étude, résultent les conditions nécessaires à l'obtention régulière et stœchiométrique du composé cherché HgI_4Cuen_2 (1).

La détermination volumétrique de l'iodure est faite par le moyen de la méthode oxydimétrique originale de l'auteur. Le mercure et l'éthylènediamine qui perturberaient ce dosage volumétrique sont éliminés sous forme du silicotungstate de mercure-éthylènediamine.

La méthode ainsi instituée fait correspondre à 1 atome-g. de cuivre, 24 atomes d'iode. Elle ne le cède donc en rien en précision aux meilleures micro-méthodes volumétriques ; elle est commode, fidèle, relativement rapide, et d'une précision supérieure aux méthodes colorimétriques concurrentes. Elle a été éprouvée, à l'aide d'aciers de teneurs en cuivre bien étudiées,

L'aboutissement concret est l'étalonnage d'aciers-types, en vue de la mise au point de méthodes originales spectrocolorimétriques et spectrographiques rapides, actuellement utilisées dans la pratique.

11° Accessoirement, un exemple supplémentaire de l'application des études relatées ci-dessus est donné à propos d'une méthode de microdosage volumétrique du mercure. Ce cation étant précipité sous la forme de l'iodomercurate de cuivre-éthylènediamine, le dosage oxydimétrique, par la technique de l'auteur, fait intervenir la précipitation du silicotungstate de cuivre et d'éthylènediamine pour sépa-

(1) Chapitre V.

rer le cuivre et l'éthylènediamine avant le dosage iodométrique final. La microméthode ainsi instituée fait correspondre, à 1 atome-g. de mercure, 24 atomes d'iode, et sa précision et sa sensibilité sont supérieures à celles des techniques colorimétriques connues.

12° En résumé, l'ossature de ce travail est constituée par la mise en lumière d'une classe nouvelle de combinaisons complexes, que donnent plusieurs ions métalliques ; certaines de ces combinaisons sont bien définies.

Quelques-unes d'entre elles servent de base à l'élaboration de méthodes analytiques, d'un principe par suite nouveau, et qui s'appliquent à des problèmes concrets que pose effectivement l'analyse métallurgique.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Spacu, V. Nicolaescu. — *Bull. Sect. Sc. Acad. Roum.*, 1937-1938, **19**, 194 ; 1939-1940, **22**, 130, 314, 337.
2. P. Souchay. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, **9**, 289.
3. Id. — *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 61.
4. Id. — *Ibid.*, 1943, **18**, 169.
5. Id. — *Ibid.*, 1945, **20**, 73.
6. Id. — *Ibid.*, 1945, **20**, 96.
7. A. Tchakirian, P. Souchay. — *Ibid.*, 1946, **1**, 232.
8. P. Souchay. — Thèse Sorbonne, Paris, 1945 et *Ann. Chim.*, 1947, **2**, 203.
9. P. Souchay. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 802.
10. A. Miolati. — *Gazz. Chim. ital.*, 1903, **31** [2], 337 ; *J. f. prakt. Chem.*, 1908, **77**, 417, 439-447.
11. C. Marignac. — *Ann. Chim. Phys.*, 1863, **69** [3], 5-81 ; 1864, **3** [4], 5 ; *Comptes rendus*, 1862, **55**, 888 ; 1864, **58**, 809.
12. E. O. North, G. D. Beal. — *J. Amer. pharm. Assoc.*, 1924, **13**, 889.
13. R. Godefroy. — *Ber.*, 1876, **9**, 1363.
14. P. Freudler, Y. Menager. — *Comptes rendus*, 1926, **182**, 1158.
15. G. Wyrouboff. — *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1896, **19** ; 1905, **28**, 239.
16. R. Haëberle. — Dissert. Berlin 1911. Cité par Rosenheim-Jaenicke (27).
17. A. Rosenheim, J. Jaenicke. — *Z. anorg. Chem.*, 1912, **77**, 239 ; 1917, **100**, 304 354 ; 1917, **101**, 215-235.
18. A. Rosenheim, J. Pinsker. — *Ibid.*, 1911, **70**, 730-85.
19. A. Rosenheim, J. Pinsker, R. Bilecki. — *Z. Elektrochem.*, 1911, **17**, 694.
20. M. Sprenger. — *J. f. prakt. Chem.*, 1880 [2], **22**, 418.
21. A. Copaux. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1913, **13**, 324, 889 ; *Comptes rendus*, 1913, **156**, 71.
22. L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2868-80.
23. G. Jander, F. Exner. — *Z. Phys. Chem.*, A 1942, **190**, 195-229.
24. G. Jander, K. F. Jahn. — *Z. anorg. Chem.*, 1934, **219**, 263.
25. L. Malaprade. — *Ann. Chim.*, 1929, **11**, 159.
26. E. Péchard. — *Ann. Chim. Phys.*, 1891, **22** [6], 187-264.
27. W. Gibbs. — *Amer. Chem. Journ.*, 1879, **1**, 3 ; 1880, **2**, 217-281.
28. H. Copaux. — *Ann. Chim. Phys.*, 1909, **17**, 217.
29. G. Jander, H. Banthien. — *Z. anorg. Chem.*, 1936, **229**, 129.
30. F. Kehrmann, B. Flürscheim. — *Z. anorg. Chem.*, 1904, **39**, 98.
31. F. Kehrmann. — *Ibid.*, 1892, **1**, 421 ; 1893, **4**, 138.
32. Id. — *Ber.*, 1887, **20**, 1805.
33. F. Kehrmann, R. Mellet. — *Helv. Chim. Acta*, 1900, **22**, 288 ; 1904, **39**, 28-98 ; 1923, **6**, 443.

34. F. Kehrmann, M. Frenckel. — *Ibid.*, 1891, **24**, 2326.
35. Id. — *Ibid.*, 1892, **25**, 1966.
36. E. Kehrmann, E. Bohn. — *Z. anorg. Chem.*, 1893, **4**, 138 ; 1894, **6**, 386.
37. F. Kehrmann, E. Bohn. — *Z. anorg. Chem.*, 1894, **7**, 406.
38. E. A. Nikitina. — *J. Chim. Gene. Russe*, 1944, **14**, 769.
39. H. Wu. — *J. Biol. Chem.*, 1920, **43**, 189.
40. A. Rosenheim, A. Traube. — *Z. anorg. Chem.*, 1915, **91**, 96.
41. A. Rosenheim, J. Jaenicke, E. Materne. — *Z. anorg. Chem.*, 1934, **220**, 74.
42. G. Jander, H. Banthien. — *Ibid.*, 1935, **225**, 162.
43. A. Rosenheim, M. Pieck, J. Pinsker. — *Ibid.*, 1916, **96**, 139.
44 G. Jander, E. Drews. — *Z. phys. Chem.*, 1942, **190**, 217.
45. J. Byé. — Thèse Sorbonne, 1945.
46. G. Spacu, G. Suciu. — *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1930, **5**, 191, 387, 473.
47. G. Spacu, O. Voicu. — *Ibid.*, 1927, **2**, 321 ; 1928, **4**, 42.
48. V. Hamon. — *Gallica Pharm. Acta*, 1944, 92.
49. E. Kahane, G. Carrero. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, **3**, 397-408.
50. L. Palfray. — *Docum. Scientif.*, 1937, **6**, 305.
51. R. B. Bradstreet. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **11**, 657 ; *Chem. Reviews*, 1940, **27**, 331-350.
52. J. O. Coles, C. R. Parks. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1946, **18**, 61.
53. R. L. Shirley, W. Becker. — *Ibid.*, 1945, **17**, 437 ; I. A. Kaye, N. Weiner. — *Ibid.*, 1945, **17**, 397 ; R. S. Dalrymple, G. B. King. — *Ibid.*, 1945, **17**, 403 ; A. E. Beet, R. Belcher, A. L. Godbert. *Ibid.*, 1945, **17**, 746.
54. E. E. Raurich-Sass. — *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1934, **32**, 979-984 (*Ann. Chim. Anal.*, 1935, **17**, 325).
55. M. Foucry. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1934 [2], **20**, 168.
56. M. Delépine, R. Sornet. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1911, **9**, 706.
57. J. Gautier, J. Renault. — *Ann. Chim. Anal.*, 1946, **28**, 85-86.
58. F. Weinland, C. Berk. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **80**, 428.
59. W. R. Schoeller, K. Jahn. — *Analyst*, 1927, **52**, 504 ; A. R. Powell, W. R. Schoeller, K. Jahn. — *Ibid.*, 1934, **59**, 466 ; 1935, **60**, 506 ; D. A. Lambie. — *Ibid.*, 1939, **64**, 481 ; 1943, **68**, 74-77.
60. D. A. Lambie. — *Ibid.*, 1945, **70**, 124-128.
61. S. Halberstadt. — *Z. Anal. Chem.*, 1933, **92**, 86-89 ; Otero Montequi, d'après *Chem. Zbl.*, 1936, **1**, 3872 ; R. Mellet. — *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 656-661 ; A. Jilek, A. Rysanek. — *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.*, 1936, **8**, 246-260.
62. E. Carrière, R. Berkem. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 1907-1912.
63. G. Balanescu. — *Ann. Chim. Anal.*, 1930, **12**, 259.
64. J. B. Boussingault. — *Ann. Chim. Phys.*, 1875, **22** [4], 457 ; M. H. Debray. — *Comptes rendus*, 1862, **55**, 287 ; 1868, **66**, 702 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1868, **10**, 369-371 ; F. Perillon. — *Bull. Soc. franc Minér.*, 1884, **13** [2], 110 ; K. Friedheim. — *Ber.*, 1895, **28**, 2061 ; K. Friedheim, W. H. Henderson, A. Pinagel. — *Z. anorg. Chem.*, 1905, **45**, 396 ; E. Defacqz. — *Comptes rendus*, 1896, **123**, 308 ; 1908, **146**, 1319 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1908, **3**, 892.

65. F. Bourion. — *Comptes rendus*, 1904, **138**, 706 ; 1908, **146**, 1102.
66. H. Arnold. — *Z. anorg. Chem.*, 1917, **88**, 77, 333.
67. A. Pass, A. M. Ward. — *Analyst*, 1933, **58**, 667.
68. A. Kling, A. Lassieur. — *Comptes rendus*, 1920, **170**, 1113.
69. V. A. Sysoev. — D'après *Chem. Abst.*, 1946, **40**, 3069.
70. H. Blumenthal. — *Metall. u. Ertz*, 1943, **62**, 134-136.
71. A. Rogers, E. F. Smith. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1904, **26**, 1474.
72. A. Rosenheim, F. Kohn. — *Z. anorg. Chem.*, 1911, **69**, 247.
73. G. Wyrouboff. — *Bull. Soc. fr. Minér.*, 1892, **15**, 63.
74. A. Rosenheim, E. Brauer, E. Materne. — *Z. anorg. Chem.*, 1934, **220**, 74.
75. R. Sweeney. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2377.
76. C. W. Bulke, E. F. Smith. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 1229.
77. J. A. Barbieri. — *Atti. acad. Lincei*, 1914, **23**, 338.
78. L. R. W. Mc Cay. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2548-9.
79. E. H. Miller, F. D. V. Cruser. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 116 ; H. S. Riederer. — *Ibid.*, 1903, **25**, 907 ; E. H. Miller, H. Frank. — *Ibid.*, 1903, **25**, 926.
80. R. Z. Hall. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 690.
81. A. Rosenheim, H. Schwer. — *Z. anorg. Chem.*, 1914, **89**, 224.
82. F. Zambonini, V. Caglioti. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1929, **59**, 400.
83. C. Friedheim, F. Keller. — *Ber.*, 1906, **39**, 4301.
84. P. Souchay. — *Ann. Chim.*, 1947, **2**, 223.
85. P. Herzig. — *Arch. d. Pharm.*, 1921, **259**, 249.
86. J. C. Drumont. — *Bioch. J.*, 1913, **7**, 311 à 313 ; J. C. Drumont, C. Funck. — *Id.*, 1914, **8**, 598 ; 1918, **12**, 5 à 24.
87. L. A. et J. Deshusses. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 783.
88. G. Bertrand. — *Comptes rendus*, 1899, **128**, 742. — *Bull. Soc. Ch. France*, 1899, **21** [3], 434-439.
89. E. et M. Kahane. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **49**, 557-567 ; *Ibid.*, 1936, **3**, 621-625.
90. A. Azadian. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 15.
91. G. Maillard. — Thèse Pharm. Paris, 1944.
92. A. Guillaume. — *Bull. Sci. Pharmacol.*, 1927, **34**, 151.
93. N. Wattiez. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1920, **2**, 817.
94. G. Tanret. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1914, **15**, 618.
95. A. Castiglioni. — *Ann. Chim. Appl.*, 1935, **25**, 240 ; 1939, **29**, 315.
96. R. Hazard. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1928, **7**, 255 ; *Bull. Soc. Chim., France*, 1939, **6**, 1077.
97. P. Duquesnois, M. Eller. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1582.
98. L. Bessot. — *J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 81.
99. A. Martini. — *Mikrochem.*, 1940, **28**, 235.
100. C. Bertrand, M. Javillier. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1909, **5**, 241.
101. Id. — *Ann. Chim. Anal.*, 1909, **14**, 165 et 1911, **16**, 251 ; *Bull. Sciences Pharmacol.*, 1909, **16**, 783.
102. M. Javillier. — *Bull. Sci. Pharmacol.*, 1910, **17**, 315, 629 ; 1912, **19**, 70, 317.
103. G. Valette. — *Bull. Sci. Pharmacol.*, 1933, **40**, 28-33.
104. B. Kljatschkina, M. Strugadski et Silberg. — *Bull. Chim. Pharm. Russe*, 1931, 203.

105. M. Polonowski, J. Cappelaere. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, **14**, 328.
106. E. Taigner. — *Z. anal. Chem*, 1919, **38**, 346.
107. H. R. Jensen. — *Pharm. Journ.*, 1912, **90**, 658.
108. L. Vallery. — *Comptes rendus*, 1942, **214**, 171-173.
109. H. Rasmussen. — *Ber. d. deutsch. Pharm. Ges.*, 1917, **27**, 193.
110. H. Ribault. — *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1910, **17**, 634-639.
111. R. A. Peters. — *Bioch. J*, 1930, **24**, 1852.
112. L. Lematte, G. Boinot, E. et M. Kahane. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, **13**, 371-385.
113. J. R. Spies. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2386.
114. F. Mach, F. Sindlinger. — *Z. angew. Ch.*, 1924, **37**, 89.
115. A. H. Heiduschka, L. Wolf. — *Schweiz. Apoth. Ztg.*, 1920, **58**, 213-218, 229-33.
116. M. Janot, P. Faudemay. — *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1932, **39**, 288-293.
117. E. Struber, B. A. Kljatskina. — *Arch. Pharm.*, 1928, **266**, 33.
118. M. Mascre. — *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1930, **37**, 209-219.
119. H. Ecalle. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1901, **14**, 97.
120. A. Goris, A. Liot. — *Bull. Scienc. Pharmacol.*, 1924, **31**, 378.
121. B. Kljatschkina, M. Strugadski. — *Arch. Pharm.*, 1928, **266**, 33; 1929 **267**, 177-192.
122. M. Javillier, B. Guerithault. — *Bull. Scienc. Pharmacol.*, 1911, **18**, 93.
123. L. A. Nikitina. — D'après *Chem. Ztb.*, 1937, **1**, 4481.
124. L. Rosenthaler, E. Ungerer. — *Pharm. Zentralhalle*, 1913, **54**, 1153.
125. A. Tettamanzi. — *Atti. Acc. Scien. Turin*, 1935, **71**, 1, 116-124.
126. Id. — *Ibid.*, 1932-1933, **68**, 147.
127. B. Drevon. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, **14**, 327-330.
128. A. Bolland. — *Monastch. f. Chem.*, 1908, **29**, 965.
129. N. S. Gorjainowa, T. I. Gurewitsch. — D'après *Chem. Ztb.*, 1938, **11** 553.
130. K. A. Hofmann, K. L. Gonder. — *Ber.*, 1904, **37**, 242.
131. A. Jilek. — *Chem. Listy*, 1920, **14**, 165 166.
132. G. Sensi, S. Seghezzo. — *Ann. Chim. Appl.*, 1929, **19**, 392.
133. J. V. Dubsky, A. et B. Okac. — *Z. anorg. Chem.*, 1934, **216**, 386; *Chem. Listy*, 1937, **31**, 364.
134 R. Petit, R. Meraux. — *Chimie-Industrie*, 1940, **43**, 629.
135. J. V. Dubsky, A. et B. Okac, J. Trsilek. — *Mikroch.*, 1935, **17**, 332-343; *Zeit. anal. Chem.*, 1935, **100**, 408-419.
136. C. Mahr. — *Z. anal. Chem.*, 1933, **94**, 161, 1934, **97**, 96; J. H. Yoe, L. C. Overholser. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1942, **14**, 435.
137. C. Mahr, H. Ohle. — *Z. anal. Chem.*, 1937, **109**, 1.
138. A. Rosenheim, V. J. Meyer. — *Z. anorg. Chem.*, 1906, **49**, 13.
139. C. Mahr, H. Ohle. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, **234**, 224.
140. N. Kurnakow. — *Ber.*, 1891, **24**, 3956.
141. C. Mahr, H. Ohle. — *Z. anal. Chem.*, 1939, **115**, 254-257.
142. H. J. Tabor. — *Analyst*, 1943, **68**, 305.
143. F. G. Kny-Jones. — *Analyst*, 1939, **64**, 172 et 575.
144. J. H. Andrews, J. R. Peile. — *J. Iron Steel Inst.*, 1933, **128**, 193-201.
145. E. Rousseau. — *IIe Congrès Chimie Ind.*, 1932, 157-162.

146. J. A. Scherrer. — *B. of Stand. Journ. of Research*, 1932, **8**, 309-320.
147. S. Michonsnicky. — *18e Congrès Chim. Ind.*, 1938, 438.
148. J. Baker, M. Miller, R. S. Gibbs. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, **16**, 269-271.
149. W. C. G. Wheeler. — *Analyst*, 1943, **68**, 246.
150. A. Pinkus, J. Claessens. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1927, **36**, 413-433 ; E. Gray. — *Comptes Rendus*, 1941, **212**, 904 ; N. J. Tscherwiakow, E. A. Ostroumow. — *Ann. Chim. Anal.*, 1936, **18**, 201-207 ; M. v. Mack, F. Hecht. — *Mikrochem Acta*, 1937, **2**, 227-241.
151. G. Spacu et G. Suciu. — *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1930, **5**, 1re partie, 191.
152. G. Spacu et G. Suciu. — *Ibid.*, 1929, **4**, 1re partie, 403 et 512 (Id. — *Zeit. anal. Chem.*, 1929, **77**, 334 ; *Ibid.*, 1929, **78**, 244 ; Id. — V. *ibid.*, 1933, **92**, 247).
153. G. Spacu et G. Suciu. — *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1929, **4**, 1re partie, 515 (Id. — *Zeit. anal. Chem.*, 1929, **78**, 329).
154. A. Werner. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1899, **21**, 219.
155. H. Grossmann, S. Schuck. — *Ibid.*, 1906, **50**, 15.
156. F. Reimers. — *Archiv. der Pharm.*, 1934, **4**, 546.
157. Bernier et Perron. — *Journ. Pharm. Chim.*, 1911, **3** [7], 242 ; Id. — *Ibid.*, 1911, **4** [7], 151.
158. C. Mahr. — *Zeit. anal. Chem.*, 1936, **108**, 241.
159. G. Spacu et I. G. Murgulescu. — *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1934, **7**, 552 ; *Zeit. anal. Chem.*, 1934, **96**, 109.
160. Maricq. — *Ann. Soc. Roy. Sc. Méd. Nat. Bruxelles*, 1931, 19.
161. Jamieson, Levi, Wells. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 760.
162. H. Hope, M. Ross. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1934, **6**, 317.
163. J. Golse. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, **47**, 655.
164. R. Castro, J. M. Pheline. — *Spectrochimica Acta*, 1947, **3**, 18, 39.
165. B. Park. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1931, **3**, 77.
166. S. H. Kolthoff, G. C. J. Cremer. — *Pharm. Weekblatt*, 1921, **58**, 1820.
167. P. L. Kapur, M. R. Verma. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, **13**, 338.
168. E. H. Swift, T. S. Lee. — *Ibid.*, 1942, **14**, 466-468.
169. D. N. Hume, I. M. Kolthoff. — *Ibid.*, 1944, **16**, 103.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER

Complexes des hétéropolyacides et des cations amminés.

Partie expérimentale 11
Silicotungstates 14
Phosphotungstates 21
Phosphomolybdates 30

CHAPITRE II

Séparations analytiques par les acides silico et phosphotungstiques.

Résultats expérimentaux. 37
Séparation des ammines métalliques 39

CHAPITRE III

Le phosphotungstate de bismuth-thiourée.
Application à la séparation et au dosage du bismuth.

Sur le dosage colorimétrique du bismuth par la thiourée . . . 43
Précipitation du bismuth 44
Application à l'analyse des métaux antifriction. 46
Nouvelle réaction analytique du bismuth 49

CHAPITRE IV

Le silicotungstate de l'hexaméthylènetétramine et de l'étain.
Application à la séparation et au dosage de petites quantités d'étain.

Partie expérimentale. 52

Pages

Chapitre V

Etude du microdosage volumétrique du cuivre.

Le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine . . . 58
Microméthode volumétrique de dosage du cuivre 69
Annexe : extension au microdosage volumétrique du mercure . . 77

Résumé général et conclusions 81

Bibliographie 88

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes expérimentales et modes de calcul rapides en analyse spectrographique.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 4 Mars 1948.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 813, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 881. — 5-1948.